



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Química

Síntesis y caracterización de compósitos a base de resina de poliéster insaturado con micropartículas de cobre y cobre@plata (Cu@Ag) para ser aplicados potencialmente en la industria plástica como aditivo antibacterial

TESIS

Para optar el Título Profesional de Química

AUTOR

Jezabel Milagros ECHEVARRIA MUÑOZ

ASESOR

Quím. Aldo Javier GUZMÁN DUXTAN

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Echevarria, J. (2021). *Síntesis y caracterización de compósitos a base de resina de poliéster insaturado con micropartículas de cobre y cobre@plata (Cu@Ag) para ser aplicados potencialmente en la industria plástica como aditivo antibacterial*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Jezabel Milagros Echevarria Muñoz
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	47689512
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-4826-2064
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Aldo Javier Guzmán Duxtan
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	09463035
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-3699-7271
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Nelson Juvenal Tapia Huanambal
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08526342
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Mercedes Puca Pacheco
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09610017

Datos de investigación	
Línea de investigación	C.0.5.2. Síntesis química.
Grupo de investigación	Laboratorio de Química Cuántica, Nuevos Materiales para la Innovación Tecnológica.
Agencia de financiamiento	Perú. Ministerio de la Producción. Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú). Convenio N° 357-PNICP-PIBA-2014.
Ubicación geográfica de la investigación	<p>Universidad Nacional Mayor de San Marcos – Facultad de Química e Ing. Química, Departamento de Fisicoquímica, 4to piso.</p> <p>País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Calle: Germán Amézaga 375 Latitud: -7.0787100 Longitud: -76.7425500</p>
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Febrero 2018 – Febrero 2020
URL de disciplinas OCDE	<p>Nano-materiales https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.10.01</p> <p>Ciencia de los polímeros https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.04</p> <p>Compuestos https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.05.04</p>



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1
“Año del Bicentenario del Perú: 200 Años de Independencia”

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS VIRTUAL

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Dr. Nelson Juvenal Tapia Huanambal** (Presidente), la **Dra. Mercedes Puca Pacheco** (Miembro) y el **Quím. Aldo Javier Guzmán Duxtan** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada **“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPÓSITOS A BASE DE RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO CON MICROPARTICULAS DE COBRE Y COBRE@PLATA (Cu@Ag) PARA SER APLICADOS POTENCIALMENTE EN LA INDUSTRIA PLÁSTICA COMO ADITIVO ANTIBACTERIAL”** después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por la Bachiller en Química: **Jezabel Milagros Echevarria Muñoz**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **QUÍMICA**, acordaron calificarla con la **NOTA** de:

Dieciocho

(LETRA)

18

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 23 de setiembre de 2021.

Dra. MERCEDES PUCA PACHECO
MIEMBRO

Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL
PRESIDENTE

Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
ASESOR



Firmado digitalmente por SANTIAGO
CONTRERAS Julio Cesar FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 12.10.2021 22:11:27 -05:00

Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
Director de la E.P. de Química

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la salud, motivación, perseverancia y paciencia para desarrollar esta tesis.

A mi alma máter, la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por ser la generadora de jóvenes con posibilidades infinitas, de la cual me siento orgullosa de pertenecer.

Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú) del Ministerio de la Producción que a través del financiamiento al proyecto No 357-PNICPPIBA-2014 denominado, “Estudio y desarrollo de compósitos termoplásticos bactericidas para el sector de envases plásticos de uso comercial (PET - Polyethylene Glycol Terephthalate) conteniendo nanocobre y nanoplata. (Masterbatch de PET con nanocobre y nanoplata)” que permitió la realización y ejecución de la presente tesis, así como las publicaciones generadas por esta investigación.

Al profesor Aldo Javier Guzmán Duxtan por compartir sus sabias enseñanzas, por la confianza, paciencia, desprendimiento, disposición, orientación y consejos.

A la empresa LABTOP y su asesor técnico por facilitarme el análisis SEM con el Microscopio Electrónico de Barrido de la marca PHENOM ProX para obtener valiosa información.

A Joel Claudio Rengifo Maraví por su apoyo incondicional, motivación y sus enseñanzas.

A mis compañeros del laboratorio LQCNMIT por compartir el laboratorio conmigo, por su apoyo y compañerismo.

A mis padres Milagros Muñoz Arotoma y Oscar Alberto Echevarria Cacñahuaray por su cariño y motivación.

*Tesis presentada a la Facultad de Química e Ing.
Química de la Universidad Nacional Mayor de San
Marcos, como parte de requisito para la obtención del
Título Profesional de Químico.*

Área de concentración: Fisicoquímica.

DEDICATORIA

*Dedico esta tesis a mi abuela **Carmela Arotoma Huamani**
“**Mamá Carmela**” (FF: 27-06-20) por su inmenso cariño, sus
cuidados, así como por sus sabias enseñanzas que formaron
mis valores y mi personalidad. Gracias por todo.*

FRASES DE INSPIRACIÓN

“La disciplina es el puente entre lo que eres y lo que anhelas ser”

– David Fischman

*“La disciplina es la mejor amiga del ser humano, porque lo lleva a realizar los
anhelos más profundos del corazón” – Madre Teresa de Calcuta*

“El genio se hace con 1% de talento y un 99% de trabajo” – Albert Einstein

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	1
LISTA DE TABLAS.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE ANEXOS.....	10
1. RESUMEN.....	11
2. ABSTRACT.....	13
3. INTRODUCCIÓN.....	15
4. OBJETIVOS.....	16
4.1. Objetivo general.....	16
4.2. Objetivos específicos.....	16
5. HIPÓTESIS.....	17
6. JUSTIFICACION.....	18
7. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	19
7.1. Compósitos a base de resina de poliéster insaturado (UPR).....	19
7.2. Preparación de compósitos poliméricos.....	24
7.3. Interfase de la matriz de resina de poliéster insaturado con el refuerzo.....	26
7.4. Compósitos de resina de poliéster insaturado cargados con micro/nano cobre y/o plata.....	28
7.5. Resina de poliéster insaturado.....	29
7.6. Nanopartículas de cobre y nanopartículas tipo core@shell de cobre@plata.....	41
8. ANTECEDENTES.....	49
8.1. Compósitos de UPR cargados con micro y/o NPs de cobre, óxido de cobre y otros componentes.....	49
8.2. Compósitos de UPR cargados con micro y/o nanopartículas de plata.....	52
8.3. Síntesis de nanopartículas, micropartículas y/o polvo de Cu y Cu@Ag.....	56
9. SECCION EXPERIMENTAL.....	63
9.1. Reactivos químicos.....	63
9.2. Materiales.....	64
9.3. Equipos.....	65
9.4. Metodologías de trabajo.....	67
9.5. Procedimientos experimentales.....	71
9.6. Procedimiento de caracterización y detalles técnicos de los equipos.....	78
10. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	89
10.1. Síntesis de NPs/MPs Cu y Cu@Ag.....	89

10.1.1. Síntesis de NPs/MPs Cu y su relación con la mezcla binaria N-butanol / glicerina	89
10.1.2. Síntesis de NPs/MPs Cu@Ag	90
10.2. Nanopartículas, micropartículas de Cu y Cu@Ag.....	91
10.3. Compósitos de UPR cargados con MPs Cu y MPs Cu@Ag.....	118
11. CONCLUSIONES.....	140
12. RECOMENDACIONES	142
13. BIBLIOGRAFÍA.....	143
14. ANEXOS.....	158
Anexo 1	158
Anexo 2	160
Anexo 3	161
Anexo 4	162
Anexo 5	164
Anexo 6	165
Anexo 7	166

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Abreviaturas	Nombres completos
AgNO ₃	Nitrato de plata
At %	Porcentaje atómico
BSE	Electrones retrodifundidos
Caldo SCDLP	Caldo de digestión de caseína de soja con lecitina y monooleato de polioxietilsorbitan
CTAB	Bromuro de hexadecilrimetilamonio
Cu(acac) ₂	Acetilacetato de cobre
Cu	Cobre
Cu-Ag	Aleación de cobre y plata
Cu@Ag	Core@shell de cobre y plata
DRX	Difracción de Rayos X
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEKP	Peróxido de metil etil cetona
MPs	Micropartículas
MPs Cu	Micropartículas de cobre
MPs Cu@Ag	Micropartículas tipo core@shell de cobre@plata
MW	Microondas
n	Numero de mol
NPs	Nanopartículas
NPs Cu	Nanopartículas de cobre
NPs Cu-Ag	Nanopartículas tipo aleación de cobre-plata
NPs Cu@Ag	Nanopartículas tipo core@shell de cobre@plata
PM	Peso molecular
PVA	Alcohol polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
RPS	Resonancia del plasmón superficial
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TETA	Trietilentetramina

T° amb.	Temperatura ambiente
UPR	Resina de poliéster insaturado
UPR/MPs Cu	Resina de poliéster insaturado cargado o dopado con micropartículas de cobre
UPR/MPs Cu@Ag	Resina de poliéster insaturado cargado o dopado con micropartículas tipo core@shell de cobre@plata
US	Ultrasonido
UV-Vis	UV-Visible
V	Volumen
W	Peso
W %	Porcentaje en peso
% W/W	Porcentaje peso-peso
% W/V	Porcentaje peso-volumen

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de resinas de poliéster (49).

Tabla 2. Propiedades típicas de la resina de poliéster pura de tipo ortoftálica (49).

Tabla 3. Compuestos empleados como catalizadores/iniciadores (52).

Tabla 4. Compuestos empleados como aceleradores/promotores (52).

Tabla 5. Tasas relativas de reacción del maleato y fumarato con estireno y estireno con estireno (52).

Tabla 6. Resumen de parámetros óptimos y condiciones de preparación de los compósitos de UPR con cobre y plata reportados en artículos científicos y patentes de invención.

Tabla 7. Resumen de reactivos químicos y condiciones de síntesis de NPs Cu y NPs Cu@Ag, reportados en artículos científicos y patentes de invención.

Tabla 8. Propiedades típicas de la resina de poliéster insaturado líquida a 25 °C marca Reichhold especificadas en su ficha técnica.

Tabla 9. Propiedades físicas típicas de la resina de poliéster insaturado pura polimerizada.

Tabla 10. Datos de los pesos de Cu(acac)₂ y Monoestearato de glicerol, así como los volúmenes de N-butanol-glicerina según las fracciones molares.

Tabla 11. Datos de los pesos, volúmenes y relaciones molares de Cu:Ag para la síntesis de NPs y MPs Cu@Ag.

Tabla 12. Datos de los porcentajes de carga de MPs Cu y MPs Cu@Ag, así como los datos de la resina, Naftenato de cobalto y MEKP según la formulación M8.

Tabla 13. Número de células según la escala de Macfarland.

Tabla 14. Volúmenes de N-butanol y glicerina en la mezcla binaria según fracciones molares.

Tabla 15. Resultados de síntesis de NPs/MPs Cu@Ag

Tabla 16. Parámetros y datos hallados con el refinamiento de Rietveld del difractograma de MPs Cu con el software Match 3.

Tabla 17. Parámetros y datos hallados con el refinamiento de Rietveld del difractograma de MPs Cu@Ag con el software Match 3.

Tabla 18. Datos extraídos del reporte de resultados sobre el tratamiento del difractograma de MPs Cu con el software Match 3.

Tabla 19. Datos extraídos del reporte de resultados sobre el tratamiento del difractograma de las MPs Cu@Ag con el software Match 3.

Tabla 20. Parámetros calculados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu (C).

Tabla 21. Resumen de fracciones molares de la mezcla binaria, forma y tamaño promedio de las MPs Cu.

Tabla 22. Parámetros hallados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu@Ag (2:1).

Tabla 23. Resumen de la forma y tamaños de las partículas de Cu@Ag, de acuerdo con su relación molar.

Tabla 24. Composición elemental de las MPs Cu por espectroscopia EDX.

Tabla 25. Composición elemental de las MPs Cu@Ag (A, B y C) por espectroscopia EDX.

Tabla 26. Resultados extraídos del reporte emitido por el software PyMca del ajuste y porcentajes atómicos estimados del espectro de MPs Cu.

Tabla 27. Resultados extraídos del reporte emitido por el software PyMca del ajuste y porcentajes atómicos estimados del espectro de MPs Cu@Ag (2:1).

Tabla 28. Composición elemental de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag por espectroscopia EDX.

Tabla 29. Formación o ausencia de halo de inhibición en la UPR, compósitos y controles.

Tabla 30. Resumen de resultados de la prueba de antibiosis (método de difusión en agar).

Tabla 31. Datos para hallar el número de bacterias viables después de 24 h.

Tabla 32. Resultados de la actividad antibacteriana y porcentaje de reducción de la UPR y los compósitos.

Tabla 33. Resultados de resistencia a la tracción y elongación máxima de UPR, UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2%.

Tabla 34. Resultados del módulo de Young de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

Tabla 35. Resultados de dureza Leeb de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

Tabla 36. Datos teóricos de densidad y peso molecular de los solventes de la mezcla binaria.

Tabla 37. Parámetros calculados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu@Ag (1:1) y (3:1).

Tabla 38. Datos de las 10 formulaciones de síntesis de los compósitos de UPR/MPs Cu 2%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de unión en la interfase de la matriz de UPR con el refuerzo: (a) Unión mecánica, (b) unión electrostática, (c) unión química y (d) unión por interdifusión (38).

Figura 2. Estructura química de la cadena de poliéster insaturado isoftálica (1).

Figura 3. Fases de reactividad de la resina de poliéster (49).

Figura 4. Esquemas de: (a) Estructura de resina de poliéster insaturada no curada que contiene: (A) oligómero de poliéster insaturado, (B) diluyente reactivo-estireno y (C) fragmento de iniciador del sistema "catalizador" "I". (b) Estructura de la resina curada que ilustra un modelo "simple" de la red $n = 2-3$ (52).

Figura 5. Copolimerización de grupos maleato en poliésteres insaturados con estireno durante el curado de poliéster (52).

Figura 6. Esquema de disminución en la concentración de grupos insaturados de estireno (S) y maleato y fumarato (P) en el curado de una UPR que ilustra las diferentes etapas I, II y III. Los números representan el porcentaje de estireno residual (S) y grupos insaturados de UPR (52).

Figura 7. Mecanismo de formación de partículas bimetálicas durante la reducción química: (a) Reducción simultánea de dos precursores metálicos diferentes ($M1^{X+}$ y $M2^{Y+}$), (b) Reducción de $M1^{X+}$ seguida por la reducción de $M2^{Y+}$ resultando la formación de estructura core@shell (56).

Figura 8. Ilustración esquemática de la formación de NPs core@shell Cu@Ag (70).

Figura 9. Mecanismo antibacteriano: (a) Esquema de NPs Ag, Ag^+ e interacciones celulares y (b) Diagrama esquemático de los eventos tentativos en la muerte por contacto con las NPs Cu (82).

Figura 10. Equipos: (a) Equipo de Ultrasonido, (b) Agitador en varilla, (c) Sistemas de Horno microondas adaptado para síntesis química, (d) Agitador vibracional automático, (e) Centrífuga, (f) Estufa, (g) Baño ultrasónico de alta frecuencia, (h) Sistema de filtración al vacío y (i) Manta de calentamiento.

Figura 11. Flujograma de la metodología de síntesis de NPs y MPs Cu.

Figura 12. Flujograma de la metodología de síntesis de NPs y MPs Cu@Ag.

Figura 13. Flujograma de la metodología de preparación de compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 14. Procedimiento de síntesis de MPs Cu: (a) Sonicación de Cu(acac)₂, (b) Irradiación microondas, (c) Suspensión de MPs Cu recién sintetizadas, (d) Suspensión de MPs Cu en frasco autoclavable con las billas de ZrO₂, (e) Filtración al vacío y (f) MPs Cu secas.

Figura 15. Procedimiento de síntesis de NPs y MPs Cu@Ag: (a) Suspensiones de MPs Cu en N-butanol, (b) MPs Cu@Ag suspendidas en N-butanol y (c) MPs Cu@Ag secas.

Figura 16. Procedimiento de preparación de compósitos: (a) Suspensión de MPs Cu en UPR, (b) Suspensión de MPs Cu@Ag en UPR, (c) Sistema de sonicación en atmósfera de nitrógeno, (d) Sonicación de MPs Cu en UPR, (e) Compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag, en moldes de silicona antes de ser curados, (f) Curado en atmósfera de nitrógeno en la cámara adaptada, (g) Laminados de UPR, (h) Laminados de UPR/MPs Cu, (i) Laminados de UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 17. Análisis UV-Vis: (a) Espectrofotómetro UV-Vis, (b) NPs Cu@Ag en etanol 96% y (c) Espectro de absorción.

Figura 18. Análisis DRX: (a) Difractómetro de Rayos X, (b) Portamuestras, espátula y lámina porta-objetos y (c) Portamuestra conteniendo el polvo de MPs Cu y MPs Cu@Ag.

Figura 19. Calibración con probeta de acero inoxidable.

Figura 20. Análisis SEM: (a) Microscopio electrónico de barrido marca TESCAN, (b) Microscopio electrónico de barrido marca PHENOM, (c) MPs Cu y MPs Cu@Ag en el porta-muestra, (d) Equipo auxiliar para recubrimiento con grafito, (e) Cámara para recubrimiento con grafito, y (f) Probetas circulares de los compósitos en el porta-muestra.

Figura 21. Microscopios Raman: (a) Confocal combinado con Microscopio de Fuerza Atómica, modelo 300 RA (103), (b) Microscopio Raman modelo 300 M.

Figura 22. Prueba de antibiosis (a) Probetas de UPR y compósitos de UPR/MPs Cu al 1% y UPR/MPs Cu al 2%, (b) Estridado del cultivo orgánico sobre la superficie de agar en las muestras y (c) Incubación de las placas a 37 °C.

Figura 23. Análisis antibacteriano: (a.1) Probetas circulares de los compósitos de UPR/MPs Cu, (a.2) Probetas circulares de los compósitos UPR/MPs Cu@Ag. Inoculación del microorganismo sobre la superficie de: (b) Probeta de UPR, (c) Probetas de UPR/MPs Cu y (d) Probetas de UPR/MPs Cu@Ag. (e) Probeta del UPR inoculado y cubierto con una película de Parafilm, (f) Lavado y agitación manual con el caldo SCDLP, (g) Adición de bacterias viables de las diluciones SCDLP en solución salina fisiológica tamponada con fosfato en placas Petri, (h-i) Placas Petri con las bacterias y agar de recuento en placa.

Figura 24. Ensayo de tracción: Laminados de (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu, (c) UPR/MPs Cu@Ag. Probetas cortadas de (d) UPR, (e) UPR/MPs Cu, (f) UPR/MPs Cu@Ag, (g) Equipo

de Tracción Universal, (h) Ensayo con la muestra y (i) Corte de los laminados con máquina láser.

Figura 25. Ensayo de dureza: (a) Durómetro portátil, (b) Probetas de los compósitos y (c) Medición de la dureza de las muestras.

Figura 26. Resultados de síntesis de NPs/MPs Cu y Cu@Ag: (a) Solución de Cu^{1+} , (b) MPs Cu y MPs Cu@Ag y (c) NPs Cu@Ag.

Figura 27. Espectros de absorción UV-Vis de NPs Cu sintetizadas con N-butanol:glicerina : A) 0:1, B) 0.3:0.7, C) 0.4:0.6 y D) 0.5:0.5.

Figura 28. Espectros UV-Vis de NPs de Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

Figura 29. Difractograma de Rayos X de las MPs Cu.

Figura 30. Difractogramas de Rayos X de las MPs Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

Figura 31. Difractogramas de rayos X con refinamiento Rietveld de (a) MPs Cu (C) y (b) MPs Cu@Ag (2:1).

Figura 32. Imágenes SEM de las MPs Cu según las fracciones molares de N-butanol:glicerina (a) 1:0, (b) 0.3:0.7, (c) 0.4:0.6 y (d) 0.5:0.5.

Figura 33. Imágenes SEM de las MPs Cu (a) Hexagonales e (b) icosaédricas.

Figura 34. Imágenes SEM de las MPs Cu@Ag (a) 1:1, (b) 2:1 y (c) 3:1.

Figura 35. Imágenes SEM de las MPs Cu (C): (a) Imagen SEM y (b) Numeración de las micropartículas consideradas.

Figura 36. Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu (C) ajustada a la función Gaussiana.

Figura 37. Análisis de tamaños de MPs Cu@Ag (2:1): (a) Imagen SEM y (b) Numeración de las micropartículas consideradas.

Figura 38. Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (2:1) ajustada a la función Gaussiana.

Figura 39. Espectro EDX de la imagen SEM de las MPs Cu (C).

Figura 40. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (1:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

Figura 41. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (2:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

Figura 42. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (3:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

Figura 43. Espectro de FRX de MPs Cu.

Figura 44. Espectro de FRX de las MPs Cu@Ag (2:1).

Figura 45. Espectro FRX ajustado de MPs Cu ajustado y tratado.

Figura 46. Espectro FRX de MPs Cu@Ag (2:1) ajustado y tratado.

Figura 47. Imágenes de: (a) Matriz de UPR, (b) Compósito UPR/MPs Cu, (c) Compósito UPR/MPs Cu@Ag, (d) Compósitos UPR/MPs Cu a 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2% de carga y (e) Compósitos UPR/MPs Cu@Ag a 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2% de carga, ambos curados en atmósfera de nitrógeno.

Figura 48. Imágenes SEM de: (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu y (c) UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 49. Imágenes SEM de los compósitos: (a-c) UPR/MPs Cu y (d-f) UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 50. Espectros EDX de: (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu y (c) UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 51. Espectros Raman de la matriz UPR a (a) 784.92 nm de longitud de onda de excitación y (b) 785 nm (**rojo**), 532 nm (**verde**) y 488 nm (**azul**).

Figura 52. Espectro Raman de UPR/MPs Cu a 784.92 nm de longitud de onda de excitación.

Figura 53. Espectro Raman de UPR/MPs Cu@Ag a 784.92 nm de longitud de onda de excitación.

Figura 54. Gráfica de barras de los valores de actividad antibacteriana.

Figura 55. Gráfica de barras de los porcentajes de reducción de bacterias viables de cada material.

Figura 56. Comportamiento de tracción: (a) Gráfica de barras de resistencia a la tracción máxima y elongación a la rotura de las muestras. Gráficas de Fuerza (MPa) vs. Deformación (%) de: (b) UPR, (c) UPR/MPs Cu y (d) UPR/MPs Cu@Ag.

Figura 57. Gráfica de barras de dureza Leeb.

Figura 58. Gráfica de Equilibrio Líquido - Vapor para la mezcla binaria N-Butanol/ glicerina simulado con el software ChemCad 7.1.2.9917. (a y b) Imágenes de parámetros considerados para la obtención de las gráficas, (c) Gráfica de equilibrio líquido vapor en función de la temperatura, (d) Gráfica de equilibrio líquido vapor de la fracción molar de butanol en vapor en función de la fracción molar de butanol en líquido.

Figura 59. Difractogramas de Rayos X con refinamiento Rietveld de (a) MPs Cu@Ag 1:1 y (b) MPs Cu@Ag 3:1.

Figura 60. Análisis de tamaño de MPs Cu (D): (a) Imagen SEM con numeración de las micropartículas consideradas y (b) Histograma de distribución de los diámetros ajustada a la función Gaussiana.

Figura 61. Análisis de tamaño de MPs Cu@Ag: (a) Imagen SEM con numeración de las MPs Cu@Ag (1:1) consideradas, (b) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag

(1:1) ajustada a la función Gaussiana, (c) Imagen SEM con numeración de las MPs Cu@Ag (3:1) y (d) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (3:1) ajustada a la función Gaussiana.

Figura 62. Imágenes SEM con numeración y espectros EDX de: (a y b) MPs Cu (B), (c y d) MPs Cu (D).

Figura 63. Espectros FRX de las MPs Cu@Ag (a) Cu:Ag 1:1, (b) Cu:Ag 3:1.

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Demostración de la fórmula de volúmenes iniciales de los solventes N-butanol y glicerina

Anexo 2: Gráficas de equilibrio líquido – vapor de la mezcla binaria N-Butanol/ glicerina

Anexo 3: Difractogramas DRX de MPs Cu@Ag

Anexo 4: Análisis de la distribución del tamaño de las MPs Cu y MPs Cu@Ag.

Anexo 5: Imágenes SEM y sus respectivos espectros EDX de MPs Cu

Anexo 6: Espectros FRX de las MPs Cu@Ag

Anexo 7: Datos de los pesos de la resina de poliéster insaturado y MPs Cu, así como los porcentajes peso-peso de Naftenato de cobalto y MEKP

1. RESUMEN

La presente tesis tiene como objetivos proporcionar a la resina de poliéster insaturado (UPR) la propiedad antibacteriana por la incorporación de MPs Cu y MPs Cu@Ag previamente sintetizadas, así como modificar sus propiedades mecánicas mediante una metodología sencilla y económica.

Esta investigación se dividió en tres etapas: en la primera se sintetizó las nanopartículas y micropartículas de cobre (NPs Cu y MPs Cu) estables frente a la oxidación mediante el método de poliol asistido vía microondas usando una mezcla binaria de N-butanol y glicerina en presencia de Monoestearato de glicerol. En la segunda etapa, se sintetizó nanopartículas y micropartículas tipo core@shell de cobre@plata (NPs Cu@Ag y MPs Cu@Ag), recubriendo los núcleos de cobre ya sintetizados con un precursor de plata, mediante el método Electroless Plating y la reacción de transmetalación. En la tercera se sintetizaron compósitos de resina de poliéster insaturado (UPR) cargados con las MPs sintetizadas (UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag) mediante dispersión por ultrasonido y curado en atmósfera inerte de nitrógeno. Las nanopartículas se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis, las micropartículas por DRX, SEM, EDX y FRX; y los compósitos por SEM, EDX y Microscopía Raman.

Adicionalmente se cuantificó la actividad antibacteriana de los compósitos, los resultados mostraron que el compósito UPR/MPs Cu@Ag 2% exhibió mayor actividad antibacteriana ($R = 1.6$) que el compósito de UPR/MPs Cu 2% ($R = 0.9$) frente a la cepa estándar de *Escherichia coli* (ATCC 8739), debiéndose al efecto sinérgico del cobre y la plata, incrementándose así la propiedad en su totalidad. Además, el compósito de UPR/MPs Cu@Ag 2% reduce en 96.84 % las bacterias viables mientras que el compósito UPR/MPs Cu 2% en 87.41 %.

Por otro lado, los compósitos de UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% manifestaron valores más bajos de resistencia a la tracción y porcentaje de elongación a la rotura en comparación con la resina pura, el compósito UPR/MPs Cu 2% presentó 51.54 MPa y 4.1 %

respectivamente, el compuesto UPR/MPs Cu@Ag 2% exhibió 20.11 MPa y 2.2 %, mientras que la UPR pura manifestó 70.75 MPa y 5.6 % respectivamente. De igual forma, la dureza Leeb siguió la misma tendencia, los compósitos exhibieron menores valores de dureza en comparación con la resina pura, el compuesto UPR/MPs Cu presentó 727.4 (HL) de dureza, el compuesto UPR/MPs Cu@Ag exhibió 625.8 (HL) y la resina pura presentó 765 (HL).

Se finaliza concluyendo que los compósitos UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% desarrollados con la metodología presentada en esta tesis, son materiales antibacterianos con bajas propiedades mecánicas.

Palabras clave: N-butanol-glicerina, monoestearato de glicerol, nanopartículas, micropartículas, cobre, core@shell, cobre@plata, resina de poliéster insaturado, compósitos, actividad antibacteriana, resistencia a la tracción, dureza Leeb.

2. ABSTRACT

The present thesis aims to provide unsaturated polyester resin (UPR) with antibacterial properties by incorporating MPs Cu and MPs Cu@Ag previously synthesized, as well as modifying its mechanical properties by means of a simple and economical methodology.

This research was divided into three stages: in the first, the oxidation-stable copper nanoparticles and microparticles (NPs Cu and MPs Cu) were synthesized by the microwave-assisted polyol method using a binary mixture of N-butanol and glycerin in presence of glycerol monostearate. In the second stage, copper@silver core@shell type nanoparticles and microparticles (NPs Cu@Ag and MPs Cu@Ag) were synthesized, coating the copper nuclei already synthesized with a silver precursor, using the Electroless Plating method and transmetalation reaction. In the third, unsaturated polyester resin composites (UPR) loaded with the synthesized MPs (UPR/MPs Cu and UPR/MPs Cu@Ag) were synthesized by ultrasonic dispersion and cured in an inert nitrogen atmosphere. The nanoparticles were characterized by UV-Vis spectroscopy, the microparticles by XRD, SEM, EDX and XRF; and composites by SEM, EDX and Raman Microscopy.

Additionally, the antibacterial activity of the composites was quantified, the results showed that the UPR/MPs Cu@Ag 2% composite exhibited greater antibacterial activity ($R = 1.6$) than the UPR/MPs Cu 2% composite ($R = 0.9$) versus the standard strain of *Escherichia coli* (ATCC 8739), due to the synergistic effect of copper and silver, thus increasing the property in its entirety. In addition, the UPR/MPs Cu@Ag 2% composite reduces viable bacteria by 96.84% while the UPR/MPs Cu 2% composite by 87.41%.

On the other hand, the UPR/MPs Cu 2% and UPR/MPs Cu@Ag 2% composites showed lower values of tensile strength and percentage of elongation at break compared to the pure resin, the UPR/MPs Cu 2% composite presented 51.54 MPa and 4.1% respectively, the UPR/MPs Cu@Ag 2% composite exhibited 20.11 MPa and 2.2%, while the pure UPR exhibited 70.75 MPa and 5.6% respectively. Similarly, the Leeb hardness followed the same trend, the composites exhibited lower hardness values compared to the pure resin, the UPR/MPs Cu composite presented 727.4 (HL) of hardness, the UPR/MPs Cu@Ag composite exhibited 625.8 (HL) and the pure resin presented 765 (HL).

It concludes by concluding that the UPR / MPs Cu 2% and UPR / MPs Cu @ Ag 2% composites developed with the methodology presented in this thesis, are antibacterial materials with low mechanical properties.

Keywords: N-butanol - glycerin, glycerol monostearate, nanoparticles, microparticles, copper, core @ shell, copper @ silver, unsaturated polyester resin, composites, antibacterial activity, tensile strength, Leeb hardness.

3. INTRODUCCIÓN

La resina de poliéster insaturado (UPR) es un polímero termoestable (también llamado termofijo) resultado de una reacción de poliesterificación entre un ácido dicarboxílico y un alcohol dihidroxi. El uso de este polímero ha aumentado durante las últimas cuatro décadas debido a su fuerza específica relativamente alta, resistencia a la corrosión, flexibilidad de diseño y baja densidad, así como a su bajo costo y fácil disponibilidad (1). Los materiales compuestos (o compósitos) a base de resina de poliéster insaturado pueden estar reforzados con fibras sintéticas o naturales, así como cargas orgánicas, inorgánicas o metálicas, formando macrocompósitos, microcompósitos y/o nanocompósitos con propiedades mejoradas a comparación del UPR puro, lo que dependerá de las cualidades del reforzamiento o carga utilizada, así como de las propiedades de la interfase.

Asimismo, el uso de nanopartículas, micropartículas o partículas ultrafinas de cobre y/o plata han ganado interés, debido a sus extraordinarias propiedades conductoras, ópticas, térmicas, eléctricas, químicas y antimicrobianas. La efectividad de dichas propiedades dependerá de la pureza, distribución de tamaño, morfología de las partículas. La plata, es uno de los metales más utilizados como aditivos en polímeros antimicrobianos especialmente para aplicaciones alimentarias, así como el cobre, que se puede impregnar en las superficies de fibras de algodón, látex y otros polímeros, formando materiales poliméricos con actividades antimicrobianas y antimicóticas de amplio espectro (2).

De acuerdo con lo expuesto, la presente tesis se refiere a la síntesis química de NPs, MPs Cu y Cu@Ag seguido del dopamiento en la matriz de UPR formando compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag. Se evaluó la efectividad antibacteriana frente a una cepa estándar y su comportamiento mecánico.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compósitos de resina de poliéster insaturado cargados con MPs Cu (UPR/MPs Cu) y MPs Cu@Ag (UPR/MPs Cu@Ag), así como evaluar la actividad antibacteriana y propiedades mecánicas.

4.2. Objetivos específicos

- Determinar las proporciones óptimas de la mezcla binaria de N-butanol - glicerina para sintetizar las NPs/MPs Cu con morfologías determinadas.
- Sintetizar NPs/MPs Cu@Ag mediante el método Electroless Plating.
- Sintetizar compósitos completamente curados de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.
- Caracterizar las NPs/MPs Cu y Cu@Ag mediante las técnicas UV-Vis, DRX, SEM, EDX y FRX.
- Caracterizar los compósitos UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag por las técnicas SEM, EDX y Microscopía Raman.
- Determinar la actividad antibacteriana frente a la cepa de *Escherichia coli* (ATCC 8739) de los compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.
- Evaluar el comportamiento de las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y dureza Leeb) de los compósitos UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

5. HIPÓTESIS

Una mezcla binaria de solventes conformado por N-butanol y glicerina a determinada proporciones favorecerá la formación de NPs Cu y MPs Cu, con morfologías determinadas, alta pureza y estabilidad frente a la oxidación, basándose en la aplicación del método poliol para la reducción de los iones de Cu^{2+} hasta Cu^0 por el efecto de la glicerina irradiado con microondas en presencia de Monoestearato de glicerol disuelto en N-butanol.

El recubrimiento de las NPs Cu y MPs Cu con una capa de plata en el medio de N-butanol a temperatura ambiente permitirá obtener NPs core@shell de Cu@Ag y MPs core@shell de Cu@Ag estables.

La preparación vía US y el curado en atmosfera de nitrógeno de la matriz de UPR y los compósitos (UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag) favorecerán la reacción del entrecruzamiento completo tanto superficial como interno de la UPR y los compósitos.

La incorporación de MPs Cu y MPs Cu@Ag a un porcentaje específico en la matriz de UPR producirá compósitos con actividad antibacteriana considerable.

6. JUSTIFICACION

La resina de poliéster insaturado es comúnmente utilizada con reforzamiento de fibras o cargas inorgánicas para mejorar las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión, sensibilidad a la luz UV, el calor y la humedad, entre otros, generando compuestos para diferentes aplicaciones industriales, rehabilitación y recreativas. Por otro lado, los metales de cobre y plata poseen alta actividad antibacteriana potenciándose aún más a escala nano y micrométrica en comparación con la escala macro, por consiguiente, la resina de poliéster insaturado al estar dopado con estos excelentes agentes antibacterianos a nivel micro, adquirirá dicha propiedad convirtiéndose en un nuevo material antibacteriano.

A causa del incremento de infecciones bacterianas que causan enfermedades nocivas e incluso la muerte del ser humano a nivel intrahospitalario, se ha prestado considerable atención al desarrollo de materiales compuestos antibacterianos y/o bactericidas como una excelente alternativa para inhibir y/o eliminar el crecimiento de microorganismos (bacterias) y prevenir infecciones.

Es por esta razón que, la justificación de la presente tesis es proporcionar a la resina de poliéster insaturado la propiedad antibacteriana por el dopaje con MPs Cu y MPs Cu@Ag al 2%, desarrollando nuevos compósitos UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag que pueden ser aplicados potencialmente en la industria plástica como aditivo antibacterial. La presente tesis también pretende maximizar el aprovechamiento de la resina de poliéster dándole una nueva orientación bajo una metodología sencilla, económica, de fácil operación y amigable con el medio ambiente.

Igualmente, se espera que esta tesis sirva como aporte para el desarrollo de futuras investigaciones o metodologías que tengan como objetivo generar nuevos materiales con propiedades mejoradas o modificadas.

7. FUNDAMENTO TEÓRICO

7.1. Compósitos a base de resina de poliéster insaturado (UPR)

La utilidad de los polímeros termoplásticos para aplicaciones estructurales es limitada debido a su baja resistencia a la fluencia y su estabilidad térmica, por ello la mayoría de los componentes estructurales se fabrican con polímeros termoestables debido a su capacidad para formar estructuras de red reticuladas en 3D. La resina de poliéster insaturado tiene una gran afinidad por las cargas y refuerzos, con una carga de hasta el 70% en peso. Las matrices de resina de poliéster insaturado son ampliamente utilizadas en diversas industrias, particularmente en la industria marina y de construcción para la fabricación de yates y embarcaciones. Sin embargo, tiene limitados comportamientos de fuerza, pero cuando se fortalecen con refuerzos fibrosos se puede mejorar la resistencia mecánica. Como se ha mencionado en apartados anteriores, la función de la matriz polimérica es unificar los refuerzos, mantienen la estructura de un componente y transfiere la carga aplicada a través de los refuerzos fibrosos. Además, protege a las fibras reforzadas de la descomposición o degradación debido a la abrasión o la intemperie.

Los compósitos de UPR pueden contener (1):

- Iniciador/catalizador y un acelerador: los catalizadores ayudan a comenzar el proceso de polimerización de la matriz o mezcla para comenzar el curado. Luego, se agrega un acelerador para aumentar la velocidad de reacción de curado.
- Espesantes: se utiliza para algunas técnicas de fabricación como el moldeo en láminas o a granel con resinas espesadas.
- Nanoaditivos o nanocargas: se utilizan para mejorar las propiedades de la resina o reducir el costo de los compósitos. Pueden ser biodegradables: quitina, cascara de arroz, harina de madera, etc y no biodegradables: hidroxiapatita, caolín crudo, grafeno, dióxido de titanio.

- Materiales de refuerzo: incluyen fibras sintéticas y naturales.
- Agentes de desmoldeo: se utilizan en procesos de moldeo para liberar compuestos curados de los moldes en moldeo a granel y de láminas.
- Aditivos de bajo perfil: se utilizan para reducir la contracción del compuesto durante el curso del curado.

De acuerdo al tamaño del refuerzo se clasifican en: macrocompósitos, microcompósitos y nanocompósitos.

7.1.1. Macrocompósitos de resina de poliéster insaturado

Se caracterizan generalmente por estar reforzados con fibras: fibra de vidrio, fibra de carbono y fibras naturales. El tamaño del reforzamiento es mayor a 10 μm . La matriz al ser reforzada con fibras posee mayor resistencia, rigidez, resistencia a la fatiga, así como resistencia a la corrosión, sensibilidad a la luz UV, el calor y la humedad (3); haciendo que los materiales compuestos sean adecuados para diferentes aplicaciones en la industria, igualmente en aplicaciones para la rehabilitación médica y en áreas recreativas. Comúnmente son empleados para la fabricación de aviones, componentes electrónicos, automotores, vías ferroviarias, muebles y equipos deportivos.

La fibra de vidrio es una de los refuerzos más empleados para la fabricación de macrocompósitos de UPR, ya que es un material hecho de fibras extremadamente finas, livianas, pero sobretodo fuerte y robusto. Por ejemplo, EL-Wazery y col. (4), desarrollaron compuestos de UPR reforzados con fibra de vidrio a porcentajes variables: 15 %, 30 %, 45 % y 60 % en peso, concluyendo que, el refuerzo con 60 % en peso, incrementó mejor los valores de resistencia a la tracción de 28.2 a 78.83 MPa, la resistencia a la flexión de 44.65 a 119.23 MPa y la energía de impacto de 3.50 a 6.50 J. Además, la dureza aumentó de 31.5 a 47.

Los materiales hechos de compósitos reforzados con fibra de carbono, vidrio aramida y fibras naturales son ampliamente utilizados en la industria aeronáutica para fabricar palas, timones, cubiertas de helicópteros, conductos de ventiladores y paneles de piso; reemplazando por ejemplo a las piezas de aluminio (5). Las principales ventajas en la industria marina, son su reducido peso que genera el aumento de velocidad del crucero, la aceleración, la maniobrabilidad y la durabilidad, reduciendo el consumo de combustible (6). También son preferidos para la producción de equipos deportivos como bicicletas, palos de golf y cañas de pescar, debido a su bajo peso en comparación a los ejes de golf de acero (7). Sin embargo, a pesar de las grandes ventajas, su uso tiende a debilitarse por sus altos costos iniciales, su uso en formas estructurales no eficientes y el impacto ambiental adverso; surgiendo la idea de reemplazar las fibras sintéticas por fibras naturales renovables (8). Es así que, la UPR reforzada con fibras naturales, impacta positivamente porque convierte al polímero en un material biodegradable y de fácil descomposición en el medio ambiente. Los refuerzos de base agrícola más atractivos y útiles son: fibra de coco, palitos de yute, nuez molida y cáscara de arroz, caña, madera de paja, trigo, cebada, avena, fibra de coco, bambú, caña de azúcar, hierba, juncos, plátano y papiro (3).

7.1.2. Microcompósitos de resina de poliéster insaturado

El material de refuerzo en los microcompósitos pueden ser cargas inorgánicas, abarcando a las fibras sintéticas, naturales, minerales, así como residuos. El tamaño del reforzamiento está en el rango de 0.1 - 10 μm (3). Existen también los compósitos híbridos, que se trata de una variante de los compósitos reforzados con fibras sintéticas y fibras naturales (9).

El refuerzo con cargas inorgánicas en matrices poliméricas es ampliamente utilizado para producir materiales con excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Las cargas

inorgánicas comúnmente empleadas son: fibras de vidrio (10), arena (11), arcillas (12), bentonita (13), carbonato de calcio (14), organoarcillas (15), yeso (para la desulfuración de gases de combustión) (16) y polvo de piedra (17). Ismail y col. (11), indican que la resistencia a la compresión del compuesto de arena/arcilla-poliéster disminuye con el aumento del contenido de arcilla, así como también aumenta la concentración de estireno para el tamaño de partícula de arcilla entre 0.5 y 1.25 mm; además, cuando el tamaño de partícula esta entre 0.8-1.25 mm, aumenta la porosidad total y para el caso, de 0.5-0.8 mm aumenta la absorción de agua. La fibra de vidrio es el refuerzo más popular, pero también se utilizan otras fibras naturales como son de palma de azúcar, coco, henequén, algodón, cáñamo, kenaf, etc (18). Las fibras naturales de lino, cáñamo, yute y sisal exhiben diámetros de 12-27 μm , 25–50 μm , 20 μm y 100–300 μm ; así como longitudes variables de 5-60 mm, 5–55 mm, 1.5–5 mm y 1-3 mm respectivamente (19).

Los compósitos híbridos se conocen por estar formados por una combinación de dos o más componentes diferentes, como aditivos o fibras en matrices (20). En algunos casos las propiedades mecánicas de las fibras naturales no coinciden con las de fibra de vidrio, es a partir de ello que se reemplaza solo una fracción de la fibra de vidrio por una fibra natural generando así un material híbrido. Las variantes pueden ser mezclas de fibras natural/natural, natural/sintética o natural /sintética/aditivo.

También se tienen a los compósitos de poliéster insaturado conteniendo residuos, para el desarrollo de materiales de aislamiento térmico. Estos residuos pueden ser desechos de neumáticos, partículas de caucho de desecho, fibras de hoja de palma datilera, hoyos y lutita roja. La fabricación de compósitos resulta atractivo porque son materiales de desecho que se encuentran en abundancia.

7.1.3. Nanocompuestos de resina de poliéster insaturado

Los nanocompuestos desarrollados por polímeros manifiestan propiedades significativamente mejoradas a tasas de carga mucho más bajas, lo que finalmente resulta en un menor peso de los componentes y puede simplificar el procesamiento. El tamaño del reforzamiento está en el rango de 1 – 100 nm (3). Puntualmente, los nanocompuestos de UPR exhiben mejoradas propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, de absorción de agua, resistencia a solventes, retardantes de llama y reducción de volumen. Las nanocargas más utilizadas en UPR según sus geometrías de partículas, materiales fibrosos o capas, son (18):

- Nanocargas en forma de partículas: negro de carbón, óxidos metálicos (ZnO , Al_2O_3 y TiO_2), nanopartículas de sílice y silsesquioxanos oligoméricos poliédricos.
- Nanocargas en forma de fibras: nanotubos de carbono y nanofibrillas de celulosa.
- Nanocargas en forma de capas: nanoarcillas y montmorillonita.

Las cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio y talco mientras que los orgánicos, harina de madera. Como resultado, las resinas de poliéster termoendurecibles han encontrado un amplio uso en muebles y construcción. Baskaran y col. (21), utilizando la técnica de fundición, fabricaron nanocompuestos de UPR cargados con nanoalúmina (Al_2O_3) de 60-70 nm y de 1-9 % en peso. Estos nanocompuestos mostraron mayores valores de resistencia a la tracción, flexión y al impacto a comparación de la UPR pura, a su vez los estudios termogravimétricos revelaron que los nanocompuestos tenían una mayor estabilidad térmica.

7.2. Preparación de compósitos poliméricos

Los nanocompuestos de matriz polimérica cargados con nanometales se pueden preparar mediante dos métodos: método ex situ y método in situ (22).

7.2.1. Método ex situ

Se basa en sintetizar nanopartículas por rutas de química blanda, polimerizar el monómero por separado y posteriormente, incorporar las nanopartículas dispersas en el polímero mediante la mezcla de las soluciones o a través de la fusión por extrusión en un doble tornillo (23). En la mezcla de soluciones, se requiere que el polímero se encuentre previamente disuelto en un solvente afín para incorporar las nanopartículas dispersadas. La dispersión se puede llevar a cabo mediante ondas de ultrasonido, que favorece la ruptura de aglomerados e incrementa la dispersión uniforme de las nanopartículas dentro del polímero manteniendo su tamaño nanométrico. La desventaja del proceso radica en la presencia de solventes orgánicos, ya que después de la dispersión de las nanopartículas y su incorporación al polímero, se lleva a cabo la extracción del solvente mediante calor, lo que puede provocar la degradación del material además de favorecer la re-aglomeración de las partículas (24). En la técnica de fusión por extrusión utilizando un doble tornillo, la dispersión mecánica de las nanopartículas se realiza dentro de un extrusor donde el polímero se encuentra fundido, lo que asegura el mezclado homogéneo entre el polímero y la carga nanométrica mediante esfuerzos de corte. Dichos esfuerzos de corte producidos por el husillo evitan la formación de aglomerados, por lo que este proceso se adapta con facilidad de acuerdo con las necesidades industriales (25). Estos procesos se aplican para poliestireno, polietileno o polimetacrilato de metilo.

También se han preparado otros nanocompuestos mediante la deposición de nanopartículas en la superficie del polímero mediante pulverizaciones o recubrimiento por inmersión para la preparación de textiles con actividad antibacteriana (26).

La dispersión del material en la matriz polimérica es una parte crítica en la preparación de dichos compuestos (27). El uso del ultrasonido, mejora drásticamente la dispersión del aporte metálico en matrices poliméricas, existen diversos materiales compuestos de UPR cargados de nanometales que utilizan esta técnica de dispersión, tales como compósitos de UPR conteniendo polvo de óxido de cobre (I) (Cu_2O) (28), nanopartículas de Cu_2O en nanoláminas bidimensionales de TiO_2 - óxido de grafeno (29) y reforzados con nanotubos de carbono y plata (30). Sin embargo, un procedimiento de sonicación demasiado fuerte podría dañar por ejemplo el refuerzo de nanotubos de carbono (31). También existen otras técnicas para producir sistemas bien dispersos, tales como la intercalación de fusión (32) y procedimiento de sol-gel (33).

7.2.2. Método in situ

Se basa en dos enfoques, el primer enfoque consiste en la polimerización de monómeros con nanopartículas, donde las nanopartículas deben dispersarse en la solución monomérica o un disolvente, antes de la polimerización; mientras que el segundo enfoque consiste en realizar la reducción de un precursor metálico y la polimerización simultáneamente (23). Los componentes se unen mediante enlaces químicos, lo que da como resultado materiales híbridos más homogéneos y con mayor consistencia. La alta energía superficial de las nanopartículas promueve la estabilización termodinámica a través de la interacción de las cadenas de polímeros con las superficies de nanopartículas, controlando así el crecimiento y la aglomeración de las nanopartículas (34). Mediante el método in situ, las NPs Ag pueden generarse directamente dentro de la resina de poliéster insaturado inducidas por irradiación UV y tratamiento térmico (35). Por otro lado, las técnicas más empleadas de dispersión de nanocarga o nanoaditivos en matrices poliméricas son: la polimerización intercalativa in situ (32) y la reducción/extracción (36).

7.3. Interfase de la matriz de resina de poliéster insaturado con el refuerzo

La interfase de la matriz con el refuerzo es una zona de difusión o reacción, en la que las dos fases se combinan química o mecánicamente. Las propiedades de la interfase definen las características y propiedades del material final. Según Michaeli (37), existen cuatro tipos de unión de la resina UPR con el refuerzo:

- **Unión mecánica:** Las rugosidades entre la matriz y el refuerzo dan lugar a la unión, a mayor rugosidad más efectiva será la unión en la interfase. Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción, pero proporciona buenos resultados para esfuerzos cortantes. No cambia la estructura química del refuerzo solo su ordenamiento superficial.
- **Unión electrostática:** Es la unión que se forma cuando las superficies de la matriz y el refuerzo tienen carga opuesta.
- **Unión química:** Se produce cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos compatibles con los grupos químicos de la matriz. Al inicio los dos materiales pueden ser incompatibles, sin embargo, es posible lograr la compatibilidad introduciendo un tercer componente con propiedades intermedias entre los dos. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de superficie.
- **Unión mediante interdifusión:** Ocurre cuando la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas, dando lugar a cadenas enmarañadas. La resistencia de esta unión depende del número de entrelazamientos entre las cadenas y aumenta con la adición de disolventes o plastificantes.

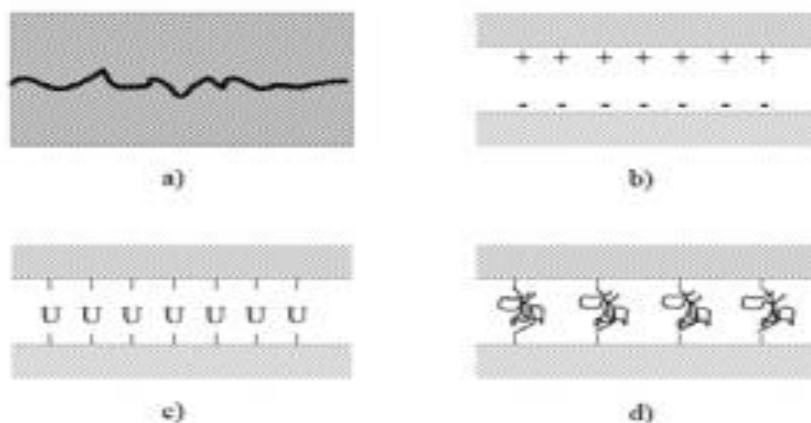


Figura 1. Tipos de unión en la interfase de la matriz de UPR con el refuerzo: (a) Unión mecánica, (b) unión electrostática, (c) unión química y (d) unión por interdifusión (38).

En la Figura 1, se exhiben los 4 tipos de uniones, por otra parte cuando la adhesión entre la matriz y el refuerzo es pobre, las cargas no son transferidas correctamente, produciendo una débil dispersión de cargas y conllevando a la formación de materiales con bajas propiedades mecánicas (39). Para contrarrestar tal efecto, entra a tallar el mecanismo de la unión química, que se basa en la modificación ya sea de la estructura o morfología del refuerzo, utilizando diferentes tratamientos químicos, aditivos reactivos o agentes acoplantes; que mejoran la adhesión entre el refuerzo y la matriz, permitiendo desarrollar materiales con mejores propiedades mecánicas. En la fabricación de materiales compuestos de UPR reforzados con fibras de vidrio (o naturales) comúnmente se emplea a compuestos organosilanos como agentes de acoplamiento que actúan como puentes de unión entre las fibras y la matriz gracias a su estructura química. En otros casos, cuando el refuerzo está conformado por partículas metálicas, orgánicas e inorgánicas, la funcionalización de sus superficies se realiza de manera directa (40) o mediante la combinación con fibras (41).

Es importante que el refuerzo o carga este completamente seco, porque la absorción de agua causa inestabilidad dimensional, hinchamiento y pérdida de composición química especialmente en las fibras, provocando la pérdida de propiedades mecánicas como la rigidez, resistencia a la tracción, flexión y el impacto (39).

7.4. Compósitos de resina de poliéster insaturado cargados con micro/nano cobre y/o plata

7.4.1. Compósitos de UPR con cobre y otros componentes

Actualmente, existen diversos estudios sobre la elaboración de nuevos materiales a base de resina de poliéster insaturado, ya sea cargado con micropartículas o nanopartículas de cobre que a su vez pueden estar acompañado de otros componentes como fibras sintéticas o naturales.

Estos nuevos materiales tienen aplicaciones electrónicas debido a su baja densidad, capacidad para formar estructuras complejas, características versátiles y bajo costo de fabricación permitiendo ser utilizados como materiales conductores térmicos y eléctricos. Tal es así, Yaman y col. (42), demostraron que la conductividad eléctrica y térmica del material UPR/Cu se incrementan con el aumento de concentración y tamaño de partículas de cobre considerando desde 25 – 120 μm . Se conoce que la matriz de poliéster insaturado, (como todos los polímeros) exhibe un comportamiento dieléctrico considerable en aplicaciones de aislamiento y microelectrónica. Por otro lado, Sandeep y col. (43), fabricaron compósitos de UPR reforzados con malla de microalambres de cobre adheridas con NPs Cu. La malla de alambre mejoró notablemente las propiedades de tracción y flexión, el comportamiento de filtrado mecánico, dieléctrico y de microondas, mientras que, la presencia de NPs Cu contribuyó considerablemente en mejorar el comportamiento en todos los aspectos del nuevo compuesto. Algunos investigadores revelaron que la presencia de fibras y cobre mejoran notablemente las propiedades mecánicas, como es el caso de Chowdhury y col. (44), ellos fabricaron nanocompósitos de UPR reforzado con fibras de aceite de palma biodegradables tratadas con NPs Cu de 2.5 nm en solución y demostraron, que exhiben mejores propiedades de durabilidad, tracción y flexión, así como mejores interacciones de enlace a través de los grupos carbonilo e hidroxilo entre la fibra-resina y

mayor cristalinidad. También, se mejoraron las propiedades mecánicas y las eléctricas, por ejemplo, Biswas y col. (45), demostraron que con la incorporación de fibra de yute y partículas de Cu en la matriz de UPR, se incrementaron la conductividad eléctrica y se redujo el aislamiento térmico. Cuando adicionaron grafito al compuesto, la mejora fue un poco menor debido a la menor conductividad del grafito que del cobre y al porcentaje de vacío en la matriz.

Así como son importantes las NPs Cu, también las NPs Cu₂O son reconocidas, Hou y col. (28), revelaron que, las NPs Cu₂O en los compuestos de NPs Cu₂O/UPR catalizaron adecuadamente la combustión completa de la resina generando mayor liberación de calor y menor cantidad de compuestos tóxicos volátiles, mejorando así la resistencia al fuego de la matriz.

7.4.2. Compósitos de UPR con plata y otros componentes

Así como se utiliza al cobre como carga para convertir a la matriz de UPR en un material conductor de electricidad, también se puede utilizar la plata. Haurie y col. (46), demostraron que los compósitos de UPR conteniendo polvo de Ag y usando el monómero de metilmetacrilato pueden formar compuestos conductores de electricidad. El contenido de plata en la matriz polimérica también promueve la mejora de las propiedades mecánicas. Chakraborty y col. (30), indicaron que los compuestos de UPR reforzados con plata y nanotubos de carbono (Ag-CNT) por encima de 0.25 % hasta 1 % (W/W) exhibieron mejores propiedades de resistencia a la flexión y al módulo de flexión, en comparación con la matriz reforzada con polvo de plata ultrafino y la matriz no reforzada.

7.5. Resina de poliéster insaturado

La resina de poliéster insaturado (siglas en inglés, UPR) pertenece a la familia de los polímeros termoestables, también llamadas termofijos, se caracterizan porque cambian

irreversiblemente bajo la influencia del calor, la luz, agentes fotoquímicos y/o agentes químicos; pasando de un material soluble a un material insoluble por la formación de un retículo tridimensional covalente. Está conformado por dos componentes, el primero es el poliéster insaturado y el segundo es un solvente, por lo general, el estireno que además participa en el curado. Los poliésteres insaturados contienen una parte alifática y otra aromática, además poseen dobles enlaces en su estructura. Estos poliésteres son sólidos cuando no se han diluido en el monómero, con un punto de fusión entre 70 °C a 100 °C y pesos moleculares entre 1500 a 5000 (por número). Los poliésteres insaturados se producen ampliamente en la industria porque poseen muchas ventajas en comparación con otras resinas termoendurecibles, tales como: (i) capacidad de curado a temperatura ambiente, (ii) precio razonable, (iii) buenas propiedades mecánicas y (iv) transparencia. El curado se logra mediante una reacción de polimerización generando la reticulación entre cadenas poliméricas lineales individuales. A diferencia de otras resinas termoendurecibles, no se forman subproductos durante la reacción de curado, por lo tanto, las resinas pueden moldearse, fundirse y laminarse a bajas presiones y temperaturas (47).

En la Figura 2, se muestra la estructura química del poliéster insaturado isoftálico.

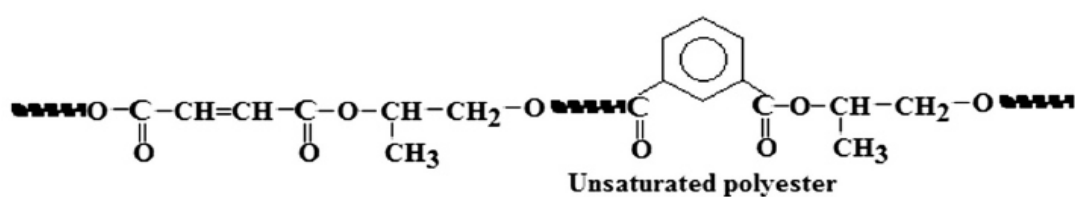


Figura 2. Estructura química de la cadena de poliéster insaturado isoftálico (1).

7.5.1. Tipos de resinas de poliéster insaturado

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen al reaccionar ácidos dibásicos con alcoholes polivalentes, que con monómeros insaturados (normalmente monómeros de vinilo), son capaces de polimerizar en forma reticulada, formando un plástico rígido termoestable (48).

Los diferentes tipos de resinas de poliéster insaturado se obtienen de acuerdo al tipo de ácidos dibásicos y alcoholes empleados, así como las modificaciones que se hagan. La variedad de resinas de poliéster comerciales se utiliza para diferentes aplicaciones, pudiéndose conseguir productos con distintas características e incluso con una alta resistencia a los rayos UV y a la humedad, con mayor resistencia química, con más alta resistencia al impacto, con resistencia a altas temperaturas (hasta 140 °C), etc. En la Tabla 1 se indican los tipos de resina de poliéster según los ácidos, alcoholes polivalentes y monómeros que se utilizan para fabricarlos, así como sus respectivas aplicaciones.

Tabla 1. Tipos de resinas de poliéster (49).

Tipos	Ácidos anhídridos insaturados	o	Ácidos anhídridos saturados	o	Glicoles	Monómeros	Aplicaciones
Ortoftálicas	Anhídrido maleico		Anhídrido ftálico		Propilenglicol, etilenglicol	Estireno	Barcos estratificados industriales, placas onduladas y planas
Isoftálicas	Anhídrido maleico		Anhídrido isoftálico		Propilenglicol, dietilenglicol	Estireno	Gel coats, depósitos, ingeniería química
Tereftálicas	Anhídrido maleico		Ácido tereftálico		Propilenglicol	Estireno	Ingeniería química, resistencia mecánica mejorada
Tetrahidroftálicas	Anhídrido maleico		Anhídrido tetrahidroftálico		Propilenglicol	Estireno	Depósitos para alimentos, cubas
Bisfenólicas	Anhídrido fumárico		Anhídrido ftálico		Bisfenol A	Estireno	Aplicaciones anticorrosión
Resinas de ácido tetracloroftálico	Anhídrido maleico		Ácido tetracloroftálico		Etilenglicol	Estireno	Comportamiento al fuego mejorado
Resina al metacrilato metilo (MMA)	Anhídrido maleico		Anhídrido ftálico		Propilenglicol	Estireno + MMA	Placas, cúpulas.

7.5.2. Propiedades de la resina de poliéster insaturado

Los poliésteres insaturados se caracterizan por su extraordinaria versatilidad, sencilla manipulación y capacidad para utilizarse solos o combinados, pudiendo aceptar la

incorporación de un gran número de aditivos, incluso pequeñas cantidades de otros polímeros, ya que poseen un formidable poder de humectación (48). Presentan ciertas ventajas como son la capacidad de curado a temperatura ambiente, fácil moldeo y amplio rango en la formulación para obtener diferentes propiedades; dichas ventajas convierten a los poliésteres insaturados en uno de los polímeros de uso industrial más importantes. Por otro lado, también presenta desventajas, entre ellas es manifestar una relativa baja durabilidad al exterior, encogimiento en el curado y propiedades mecánicas inferiores a comparación de las resinas vinil éster y epóxica. Se describen algunas propiedades generales de la resina de nuestro interés que es la del tipo ortoftálica en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades típicas de la resina de poliéster pura de tipo ortoftálica (49).

Propiedades	Valores de la resina pura
Resistencia a la flexión (MPa)	100
Resistencia a la tracción (MPa)	65 – 75
Módulo de tracción (GPa)	3.2
Porcentaje de elongación	2 – 4
HDT: Temperatura de deflexión bajo carga (°C)	55 - 110

7.5.3. Curva exotérmica de la resina de poliéster insaturado

La curva exotérmica consiste en un esquema que representa la velocidad de variación de la temperatura de la resina a través del tiempo, inmediatamente después de realizar la catálisis y de iniciarse el curado; cuya forma da idea de la reactividad de la resina (50). Entonces en ese sentido, se utiliza una curva exotérmica estándar SPI a 82.2 °C, donde el ensayo de reactividad SPI indica, aproximadamente de forma comparativa y empírica, la rapidez y exotermicidad de la polimerización en caliente. En la Figura 3 se exhiben las fases del ensayo experimental,

realizado sobre una resina con 1% de MEKP, entre 0.05 % – 0.12 % de Octoato de cobalto (50) y en un baño termostatzado a 82.2°C.

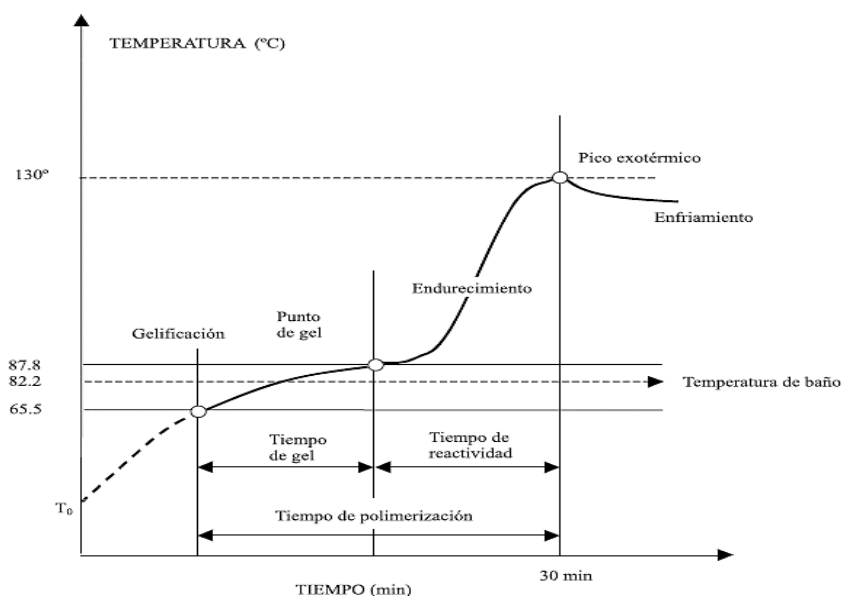


Figura 3. Fases de reactividad de la resina de poliéster (49).

Las fases en mención son:

- **Tiempo de gel:** Es el tiempo que transcurre desde que se añade el último de los componentes del sistema catalítico a la resina y el momento en que ésta alcanza el estado de gel. En la Figura 6, es el intervalo de tiempo transcurrido entre la lectura a 65.5 °C y 87.7 °C (a 5.5 °C por encima de la temperatura del baño). (49) (51)
- **Tiempo de curado:** Es el intervalo de tiempo transcurrido cuando se describe la curva exotérmica entre 65.5 °C y el momento en que se alcanza la temperatura máxima (51).
- **Pico exotérmico:** Es la temperatura máxima alcanzada por la resina durante la polimerización.
- **Intervalo de tiempo de gel-pico exotérmico:** Es el tiempo transcurrido entre la gelificación de la resina y el pico exotérmico.

Los valores que se obtienen dependen de los siguientes factores:

- i. De la naturaleza o inhibición de la resina.

- ii. De la naturaleza del propio sistema catalítico: si es en caliente, el aumento del porcentaje de catalizador reduce el tiempo de gel y el de la polimerización; si en cambio es en frío, el acelerador influye en los tiempos de gel mientras que el catalizador reduce el tiempo de polimerización y aumenta el pico exotérmico.

La curva exotérmica permite ver el efecto de la concentración de los catalizadores, promotores, inhibidores y cargas sobre la resina. La temperatura de embalamiento se define como un punto de referencia, que se utiliza para comparar la actividad relativa de los catalizadores, inhibidores y promotores. Dicha temperatura se define como el punto de inflexión en el que aparece una elevación rápida del calor exotérmico, independientemente de la temperatura del baño (51).

7.5.4. Curado de la resina de poliéster insaturado

El curado se logra mediante la copolimerización por adición de radicales libres de la UPR con el diluyente reactivo, que comúnmente es estireno, en la Figura 4 se observan las estructuras de la resina no curada y curada respectivamente.

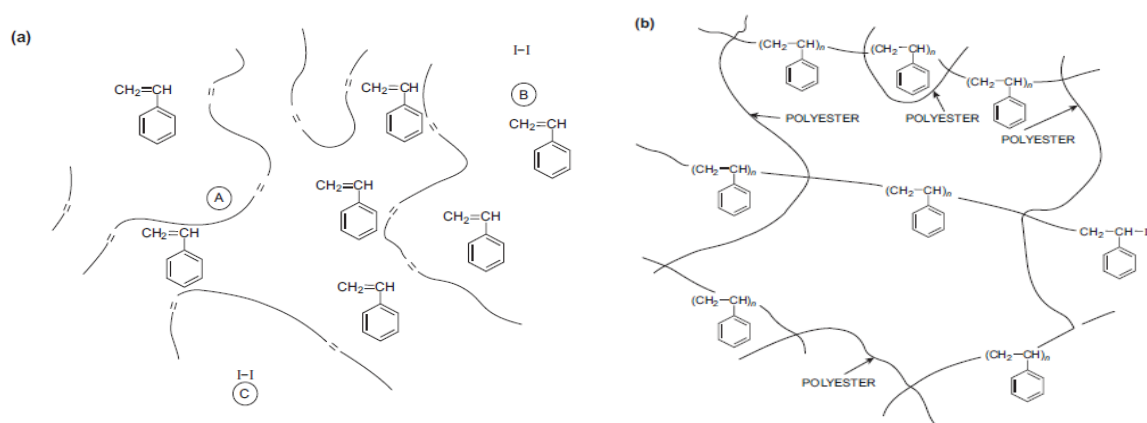


Figura 4. Esquemas de: (a) Estructura de resina de poliéster insaturada no curada que contiene: (A) oligómero de poliéster insaturado, (B) diluyente reactivo-estireno y (C) fragmento de iniciador del sistema "catalizador" "I". (b) Estructura de la resina curada que ilustra un modelo "simple" de la red $n = 2-3$ (52).

La copolimerización de estireno con grupos maleato del poliéster insaturado, se inicia por un radical libre R, generado por disociación térmica del "catalizador" de peróxido o por reacción con un acelerador, en la Figura 5, se ilustra el esquema (52).

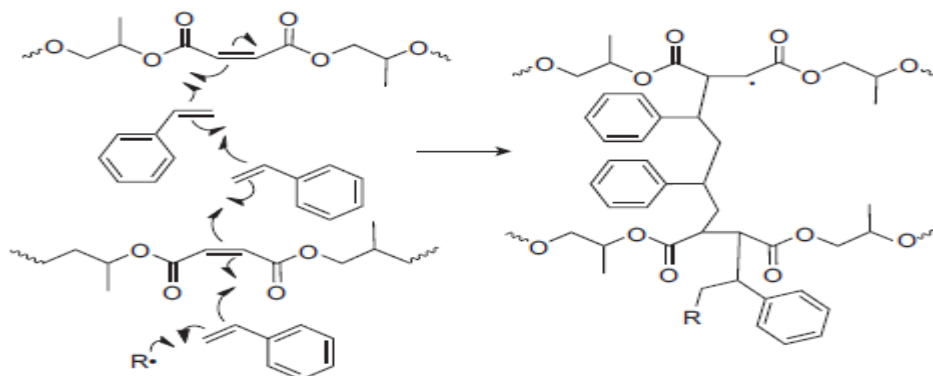


Figura 5. Copolimerización de grupos maleato en poliésteres insaturados con estireno durante el curado de poliéster (52).

7.5.4.1. Agentes de curado

Los agentes de curado están comprendidos por aceleradores/promotores y catalizadores/iniciadores, que ayudan a la resina de poliéster insaturado con la capacidad de gelificarse y reticularse. El acelerador/promotor tiene la función de que el catalizador/iniciador se descomponga o se disocie en radicales libres, los cuales activan los dobles enlaces de las moléculas del poliéster y del monómero para que se lleve a cabo tanto el entrecruzamiento como la polimerización (48); es decir, cambia la condición inactiva de la solución resina-monómero a una condición activa, necesaria para la polimerización. La disociación del iniciador/catalizador se puede lograr ya sea con la presencia del acelerador/promotor o de una fuente de energía, es decir, en ausencia del acelerador/promotor, la resina "catalizada" se puede curar térmicamente, mientras que en su presencia, se produce el curado en frío (52). Los catalizadores son a menudo peróxidos orgánicos, los más comunes son el peróxido de metiletilcetona (MEKP) y el peróxido de benzoílo (BPO), el MEKP normalmente se utiliza para el curado en frío, en conjunto con un acelerador de cobalto mientras que el BPO se utiliza

para el curado en caliente, activándose térmicamente por encima de 70 °C; sin embargo, la formación de radicales libres también se puede acelerar en el curado en frío con dimetilanilina (DMA). Los aceleradores/promotores más empleados son naftenato de cobalto y dimetilanilina como soluciones, en estireno. En las tablas 3 y 4, se describen algunos datos y condiciones sobre los agentes de curado.

Tabla 3. Compuestos empleados como catalizadores/iniciadores (52).

Catalizadores /iniciadores	Reactividad	Temperatura crítica (°C)	Aceleradores / promotores
Peróxido de benzoilo, BPO	Curado térmico	70	Dimetilanilina
Peróxido de ciclohexanona (CHP)	Gel lento + tasas de endurecimiento rápido	90	Cobalto o vanadio
Peróxido de metiletilcetona (MEKP) (diferentes grados de reactividad contienen impurezas de hidroperóxido)	Medio + gel rápido + tasas de endurecimiento medio	80	Cobalto o manganeso
Peróxido de acetilacetona (AAP)	Reactividad rápida para RTM y prensado en frío.	65	-
Peroctoato de butilo terciario (TBPO)	Prensado en caliente moldeado / pultrusión	70	Cobalto
Perbenzoato de butilo terciario (TBPB)	Prensado en caliente moldeado / pultrusión	90	Cobalto

Tabla 4. Compuestos empleados como aceleradores/promotores (52).

Aceleradores/promotores	Solventes
Naftenato de cobalto	Estireno
Octoato de cobalto	Ftalato de dimetilo
Naftenato/ Octoato de vanadio	Estireno (o ácido nafténico)
Dimetilanilina	DMP / estireno

7.5.4.2. Formas de curado:

- **Curado en frío:** Se da a temperatura ambiente, una vez transcurrido el tiempo los poliésteres lineales y el estireno gelifican y curan, es decir se reticulan por copolimerización exotérmica y contraen su volumen. El curado se completa después con aproximadamente 4 a 5 horas a 80 °C o bien 1 a 2 semanas a temperatura ambiente.
- **Curado en caliente:** Se da a temperaturas de 80 a 120 °C, la reticulación de la mezcla reactiva es más rápida y uniforme, es decir no se requiere ningún curado posterior.
- **Curado con radiación ultravioleta (UV):** La radiación UV de lámparas especiales, tubos fluorescentes, entre otros, generan ventajas como el tiempo es ilimitado (sin influencia del UV), no se cometen errores de mezcla ni dosificación y las partes de la resina que hayan goteado pueden recuperarse.

7.5.5. Química del curado

La reacción de curado o entrecruzamiento de la resina de poliéster insaturado es muy compleja, debido a que intervienen muchos procesos reactivos en forma simultánea; pero básicamente, el proceso sigue un mecanismo de polimerización por radicales libres (51) y el curado implica tres etapas (52):

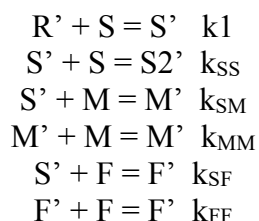
Etapas 1. Producción de radicales libres a partir del peróxido: Dentro de esta primera etapa, se encuentran los pasos de iniciación y propagación.

- **Iniciación:** por lo general, se puede considerar que transcurre en dos etapas, siendo la primera, la formación de los radicales libres y la segunda, la adición del radical libre al monómero para formar una cadena radical. Los radicales libres, para el inicio del proceso son suministrados, por el iniciador del peróxido orgánico del tipo $R-O-O-R'$, que se puede descomponer por una ruptura homolítica del enlace O-O para dar dos radicales libres $R-O$ y $-O-R'$ (48), mediante la acción del calor o del promotor. Los

radicales libres provenientes del iniciador, en un primer instante reaccionan con el inhibidor y éste puede actuar como retardante o como inhibidor propiamente dicho, reaccionando con todos los radicales formados, hasta que éste se agota. El número de radicales libres útiles estará en función de los acelerantes, la temperatura de reacción, los inhibidores presentes y la velocidad de descomposición del peróxido (51).

- **Propagación:** Consiste en el aumento de longitud de la cadena del polímero durante la polimerización, generalmente el polímero pasa la mayor parte de su tiempo en este proceso. Una vez que el radical libre reacciona con el estireno, las cadenas de polímero irán creciendo y entrecruzándose, según tres posibles procesos reactivos: copolimerización estireno-poliéster, homopolimerización del estireno y homopolimerización del poliéster (51).

Etapla 2. Copolimerización de la UPR a través de maleato (M) y fumarato (F) con estireno (S): Considerando las velocidades relativas de reacción del maleato y fumarato con estireno y estireno con estireno (52):



Donde k es la constante de velocidad para cada paso en la copolimerización. Las tasas relativas se presentan en la Tabla 5 y son las siguientes:

Tabla 5. Tasas relativas de reacción del maleato y fumarato con estireno y estireno con estireno (52).

Componentes	Tasas relativas	Valor de las tasas relativas
Estireno-estireno / estireno-maleato	$k_{SS} / k_{SM} = r_{SM}$	6.5
Maleato-maleato / maleato-estireno	$k_{MM} / k_{MS} = r_{MS}$	0.005
Estireno-estireno / estireno-fumarato	$k_{SS} / k_{SF} = r_{SF}$	0.3
Fumarato-fumarato / fumarato-estireno	$k_{FF} / k_{FS} = r_{FS}$	0.07

Según las tasas relativas, el estireno (S) se agrega a un radical de estireno (S') significativamente más rápidamente que a un radical maleato (M'). Con los grupos de fumarato, el radical de fumarato tenderá a agregar estireno, y el radical de estireno tenderá a agregarse a la insaturación de fumarato. Por lo tanto, tenderá a formarse un copolímero alternativo (52).

Etapas 3. Difusión: La microestructura de la resina curada se determina en la Etapa II; sin embargo, dado que la copolimerización está cerca de una estructura molecular alterna y la concentración de estireno generalmente excede la concentración molar de los grupos maleato y fumarato, el estireno en exceso estará presente después de la gelificación inicial. Por lo tanto, la siguiente etapa de curación implica la difusión de estireno a los sitios de radicales libres para una reacción adicional. La Figura 6 muestra cómo continúa la reacción. Se requiere post curado para completar el curado. Cuanto mayor es la temperatura de curado posterior, mayor es la temperatura de distorsión térmica (HDT) lograda con la resina. La Figura 9 también describe las diferentes características de curado del poliéster de maleato y fumarato de estireno, mostrando las tres distintas etapas. Los grupos insaturados de fumarato se incorporan a la resina de manera más eficiente y más rápida.

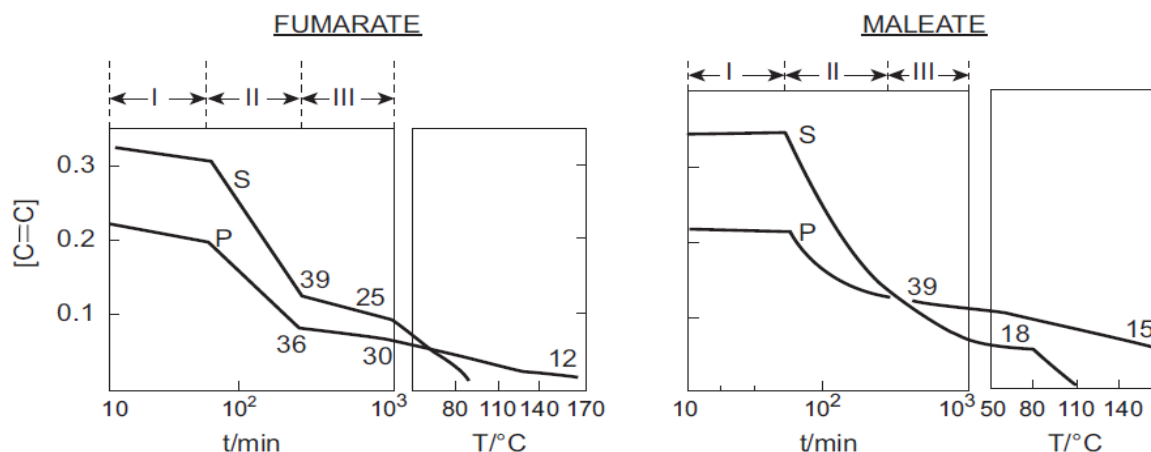


Figura 6. Esquema de disminución en la concentración de grupos insaturados de estireno (S) y maleato y fumarato (P) en el curado de una UPR que ilustra las diferentes etapas I, II y III. Los números representan el porcentaje de estireno residual (S) y grupos insaturados de UPR (52).

Etapas 4. Curado posterior o post-curado: Para lograr el rendimiento termomecánico más alto, a menudo es necesario el curado posterior o también llamado post-curado. En la polimerización por adición de cadena, los polímeros se forman instantáneamente para que el monómero esté siempre presente a menos que la reacción se empuje a su finalización, por lo tanto, después del curado de una UPR, el estireno libre seguirá estando presente y se requiere un curado posterior para optimizar el rendimiento y reducir la concentración de monómero libre. El curado posterior a una temperatura elevada es efectivo porque la velocidad de la etapa de difusión aumenta de acuerdo con la ley de Arrhenius (regla general: la velocidad se duplica con cada aumento de temperatura de 10 °C), pero también al exceder la temperatura de transición vítrea de la resina, la tasa de curación por difusión aumenta aún más. La cura posterior también implica la descomposición del exceso de peróxido con la formación de radicales libres adicionales, que promueven una reacción adicional (52).

7.6. Nanopartículas de cobre y nanopartículas tipo core@shell de cobre@plata

7.6.1. Nanopartículas de cobre

Las NPs Cu son excelentes agentes antibacterianos debido a su resistencia al calor y estabilidad química. La alta relación del área de superficie/volumen permite que las nanopartículas penetren en las membranas microbianas. Estas nanopartículas poseen una tendencia inherente a oxidarse en condiciones de temperatura ambiente muy fácilmente formando óxidos de cobre, para evitar la oxidación es necesario utilizar una atmósfera, inerte de nitrógeno o argón y recubrimientos orgánicos (23). El cobre tiene ventajas de bajo costo y alta conductividad eléctrica y térmica (después de la plata). El cobre nanoparticulado ha mostrado diversas aplicaciones prometedoras en varios campos tecnológicos como: tintas conductoras, agentes de disipación térmica, agentes antimicrobianos y antimicóticos, lubricantes, moldeo por inyección de metal, catalizadores, electrónica flexible, conductores transparentes, etc (53).

7.6.2. Nanopartículas tipo core@shell de cobre@plata

Las nanopartículas tipo core@shell de Cu@Ag están emergiendo debido a su gran variedad de aplicaciones en dispositivos electrónicos, dentales y biológicos. Dichas nanopartículas son de mayor interés que sus correspondientes nanopartículas monometálicas, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, su estructura está definida por los modos de distribución de los dos elementos y puede orientarse en: aleación aleatoria, aleación con un compuesto intermetálico, conglomerado en conglomerado y estructuras core@shell (núcleo@carcasa) (54), lo que lleva a aplicaciones mejoradas, en comparación con las nanopartículas monometálicas (55). La estructura de las combinaciones bimetálicas depende estrictamente de las condiciones de preparación, miscibilidad y cinética de reducción de los iones metálicos (56). Por un lado, las nanopartículas de plata (NPs Ag) no son tóxicas, tienen

una alta conductividad eléctrica y térmica, así como fuertes propiedades de oxidación y actividad antibacteriana, sin embargo, el obstáculo para su uso en productos comerciales es su alto costo. Como alternativa, algunos investigadores estudiaron las nanopartículas de cobre (NPs Cu), que se caracterizan por ser menos costosas y con propiedades similares a la plata (57), sin embargo su preparación es más complicada debido a su tendencia a la oxidación. Con el fin de reducir costos, surgió el uso de aleación de partículas de Ag y Cu o estructura tipo core@shell.

7.6.3. Síntesis de nanopartículas de Cu y Cu@Ag

Las NPs Cu se sintetizan por técnicas químicas, físicas y biológicas (58); donde la técnica química permite generar nanopartículas con características específicas y de mejor calidad, es decir con el manejo de diferentes condiciones de trabajo como: la elección del estabilizador, disolvente y agente reductor (23), se puede controlar el crecimiento y la geometría de las nanopartículas. La técnica química engloba varios métodos de síntesis, como: reducción química (59), síntesis poliol, microemulsión (coloidal) (60), reducción sonoquímica (61), electroquímica (62), síntesis fotoquímica (63), asistido por microondas (64), síntesis hidrotérmica (65) y solvotérmica, así como síntesis verde (66). Por otro lado, las nanopartículas bimetalicas pueden obtenerse por reducción simultánea para formar aleaciones o reducción subsecuente de iones metálicos para formar partículas tipo core@shell, sin embargo el proceso de reducción puede estar mediado por agentes reductores químicos, electrones generados por radiación UV (reducción fotoquímica), por radiación (radiólisis) o por el sistema microemulsión (56).

- **Método del poliol:** Los polioles son compuestos con múltiples grupos funcionales hidroxilo y de alto punto de ebullición, algunos de ellos son: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, politeilenglicol, propanodiol, butanodiol, pentaodiol,

glicerol (glicerina), pentaeritritol (67). Los polioles se pueden considerar como solventes equivalentes al agua, pero de alto punto de ebullición, mostrando solubilidades similares al agua, lo que permite disolver sales metálicas simples y de bajo costo (haluros, nitratos, sulfatos, acetatos). El efecto quelante de los polioles es altamente beneficioso para controlar la nucleación y crecimiento de partículas, así como la aglomeración de nanopartículas a medida que los polioles se adhieren a la superficie de las partículas y sirven como estabilizadores coloidales. Los altos puntos de ebullición de los polioles son ventajosos ya que permiten temperaturas de síntesis de 200-320 °C sin la necesidad de utilizar altas presiones o autoclaves. A menudo, la alta temperatura de la síntesis permite obtener nanomateriales cristalinos directamente de la fase líquida. Los polioles tienen la capacidad de reducir los cationes metálicos disueltos para formar fácilmente nanopartículas metálicas con suficiente funcionalización de la superficie y estabilización en el exceso de disolvente del poliol. Los polioles suelen considerarse como disolventes verdes, biocompatibles, biodegradables y sostenibles (67) (53).

El método del poliol es una ruta de reducción química para sintetizar nanopartículas metálicas como cobre, oro, paladio, plata, níquel, cobalto, hierro y sus aleaciones, etc. El proceso consiste en suspender el precursor en el poliol líquido, el sobrenadante se agita y calienta a una temperatura determinada que puede alcanzar el punto de ebullición del poliol para metales menos reducibles y en caso de metales fácilmente reducibles, la reacción se puede llevar a cabo incluso a 0 °C (53).

La glicerina o glicerol es un compuesto poliol con tres grupos hidroxilos, se ha aplicado principalmente en la síntesis de nanopartículas metálicas nobles pero algunos artículos también han informado de su uso en la síntesis de nanopartículas de metales de transición de primera fila y elementos de bloque f. El glicerol debido a sus

propiedades químicas actúa como disolvente y como agente reductor, ejerciendo cierta influencia sobre la forma y dispersión de las nanopartículas (68).

- **Método de microondas (MW) asistido:** Las radiaciones microondas son una forma de energía electromagnética con frecuencias en el rango de 300 MHz a 300 GHz. La frecuencia más utilizada es 2,456 GHz (58). Los campos eléctricos de alta frecuencia generados por microondas tienen la capacidad de generar calor controlado. La energía disipada por las microondas tiene la capacidad de calentar cualquier material que contenga carga eléctrica móvil como iones conductores o moléculas polares en un solvente.

La síntesis por MW asistida de NPs Cu se ha vuelto popular debido a su simplicidad, fácil de operación, calentamiento volumétrico rápido y cinética, corto periodo de reacción y rendimiento creciente de productos en comparación con los métodos de calentamiento convencionales, debiéndose al hecho de que la energía liberada se controla y se distribuye uniformemente a través de la cámara (53).

- **Reducción química:** Es el método más empleado debido a su simplicidad y bajo costo, además proporciona la capacidad del control de tamaño y distribución, al optimizar los parámetros experimentales. Para sintetizar nanopartículas bimetalicas, puede llevarse a cabo de dos formas: una primera, mediante la reducción simultánea (co-reducción) de dos sales metálicas diferentes con o sin agente protector (generalmente polímero o tensoactivo); y la segunda modalidad, es la reducción subsecuente o consecutiva de un metal sobre el núcleo de otro metal, el que es empleado para preparar estructuras bimetalicas de core@shell. La estabilidad y el tamaño se controlan también mediante la adición de agentes protectores, tales como: polímeros solubles, tensoactivos, ligandos orgánicos, entre otros (69). Las condiciones de preparación afectan la distribución del tamaño, la estructura y la composición de las nanopartículas

bimetálicas. Basados en estos principios, el proceso de reducción se basa en la transferencia de electrones del agente reductor (donante de electrones) a los iones metálicos (receptor de electrones). Las estructuras core@shell se obtienen mediante la reducción posterior (o reducción consecutiva) del primer metal para formar un núcleo seguido de la reducción de los iones del segundo metal para recubrirlo, mientras que las nanopartículas tipo aleación se obtienen mediante la reducción simultánea (o co-reducción) de ambos iones metálicos, como se muestra esquemáticamente en la Figura 7.

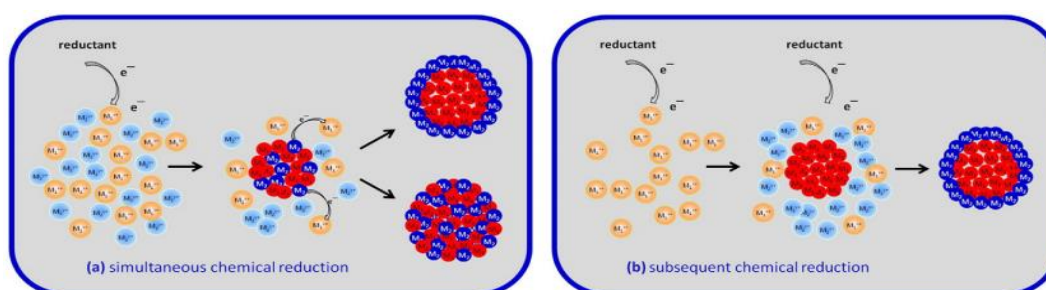


Figura 7. Mecanismo de formación de partículas bimetalicas durante la reducción química: (a) Reducción simultánea de dos precursores metálicos diferentes ($M1^{X+}$ y $M2^{Y+}$), (b) Reducción de $M1^{X+}$ seguida por la reducción de $M2^{Y+}$ resultando la formación de estructura core@shell (56).

- **Reacción de transmetalación:** La formación de NPs core@shell Cu@Ag se lleva a cabo por el proceso de transmetalación redox entre las sales de Cu^0 y Ag^+ . Consta de dos pasos, en el primer paso los iones Cu^{2+} son reducidos por un agente reductor hasta Cu^0 y en el segundo paso los iones Ag^+ son directamente reducidos hasta Ag^0 por los átomos de Cu^0 . Cada núcleo de Cu^0 se ha “sacrificado” para la reducción de Ag^+ , produciendo dos átomos de Ag^+ y uno de Cu^{2+} (Figura 8). El proceso redox es solo posible cuando el potencial de reducción del material de la capa o envoltura es mayor que el potencial de reducción de los materiales del núcleo (70). El potencial de reducción estándar para la plata y el cobre a temperatura ambiente es de 0,80 y 0,34 V

respectivamente, por lo tanto, la formación de NPs core@shell Cu@Ag se ve favorecida.

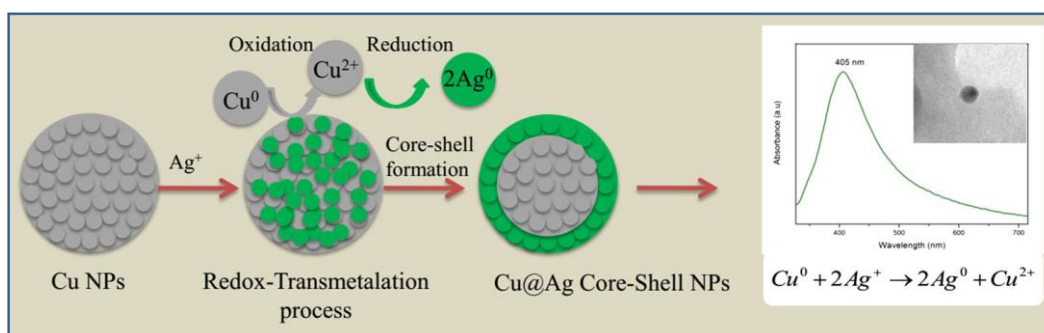


Figura 8. Ilustración esquemática de la formación de NPs core@shell Cu@Ag (70).

7.6.4. Propiedades antibacterianas de cobre y plata

Las NPs de Ag y las NPs Cu exhiben propiedades antimicrobianas contra diferentes especies de microorganismos como hongos, bacterias gram-positivas y gram-negativas. La alta relación superficial/volumen y el pequeño tamaño permiten que las nanopartículas interactúen estrechamente con las células microbianas, lo que desencadena diferentes respuestas biológicas en comparación con los metales a granel, y por lo tanto, exhibe una gran capacidad de inhibir el crecimiento de microorganismos. Las propiedades antibacterianas varían dependiendo del tamaño, forma, concentración y tipo de microorganismos, por ejemplo, Ruparelia y colaboradores (71), encontraron que la eficacia antimicrobiana de las NPs Ag fue superior a la de las NPs Cu contra *Escherichia coli* (E. Coli) y *Staphylococcus aureus* (S. Aureus), mientras que las NPs Cu mostraron una mejor eficacia antimicrobiana contra *Bacillus subtilis* (B. subtilis). Por otro lado, Zain y su grupo de investigadores (72), también confirmaron que las NPs Ag mostraron una mejor eficacia antibacteriana contra E. Coli y S. Aureus a comparación de las NPs Cu, sin embargo, Valodkar y compañeros (73), afirmaron una mayor eficacia biocida para NPs Cu en comparación con NPs Ag contra E. coli y S. aureus. Ren y compañía (74), encontraron que las NPs Cu tienen mejor actividad antibacteriana que las NPs CuO. Asimismo, varios estudios confirman que las nanopartículas bimetálicas de Cu/Ag ya sean en

forma de estructuras mixtas, aleadas o núcleo@caparazón (core@shell) poseen mayor eficacia antimicrobiana que las nanopartículas monometálicas de cobre y plata, debido al efecto sinérgico que se genera. Zain y colaboradores (72), demostraron que la eficacia antimicrobiana aumentaba en el siguiente orden: NPs Cu < NPs Cu/Ag mixto < NPs Ag < NPs Cu-Ag (aleación). Chen y compañeros (75), demostraron que la eficacia antibacteriana de las micropartículas tipo core@shell de Cu@Ag (1-1.5 μ m) contra E. Coli y S. Aureus estaba relacionada con el porcentaje de plata en las partículas. También, Rousse y compañía (76), mostraron que las NPs Cu@Ag de aprox. 7 nm exhibían una mayor eficacia bactericida con E. Coli y S. Aureus cuando el porcentaje atómico de plata fue superior al 40 %.

7.6.4.1. Mecanismo antibacteriano

Existen varias teorías para la acción biocida de las nanopartículas sobre microorganismos, incluida: la liberación de iones metálicos (77), generación de especies reactivas de oxígeno (78) y adhesión/penetración de nanopartículas en/dentro de la superficie de la membrana celular (79). Entre todos estos mecanismos potenciales, la liberación de iones metálicos por partículas (en lugar de la interacción física de las partículas mismas) se propone con mayor frecuencia como el principal mecanismo de toxicidad (2). Se ha informado que la generación y liberación de iones a partir de pequeñas partículas en el sistema biológico son más rápidas que las grandes, esto se debe a que la liberación de iones se rige por la difusión y la alta relación superficie-volumen de partículas pequeñas que permite que los iones se liberen del volumen interior a las superficies externas de las nanopartículas más rápidamente (80). Los efectos bactericidas de las NPs Cu y Ag se deben a la liberación de iones metálicos (71) y a su penetración a través de la pared celular bacteriana (23). Por lo general, los iones de plata, como la mayoría de los iones metálicos, deben ingresar a la célula y dañar las membranas. La liberación de metal directamente dentro de las bacterias, que acelera su destrucción, depende

del tipo de bacteria y podría deberse a la diferencia entre las paredes celulares de las bacterias (81). En la Figura 9.a, se muestra un esquema de NPs Ag, iones de Ag (Ag^+) e interacciones celulares. Las NPs Ag pueden servir como un vehículo para entregar los iones Ag^+ de manera más efectiva. En la Figura 9.b, se muestra el diagrama esquemático de los eventos tentativos en la muerte por contacto con las NPs Cu: (A) El cobre entra en contacto con la superficie de la célula, (B) La membrana celular se rompe, lo que lleva a la pérdida del potencial de membrana y del contenido citoplasmático. (C) Los iones de cobre inducen daño oxidativo y (D) Muerte celular y degradación de ADN (82).

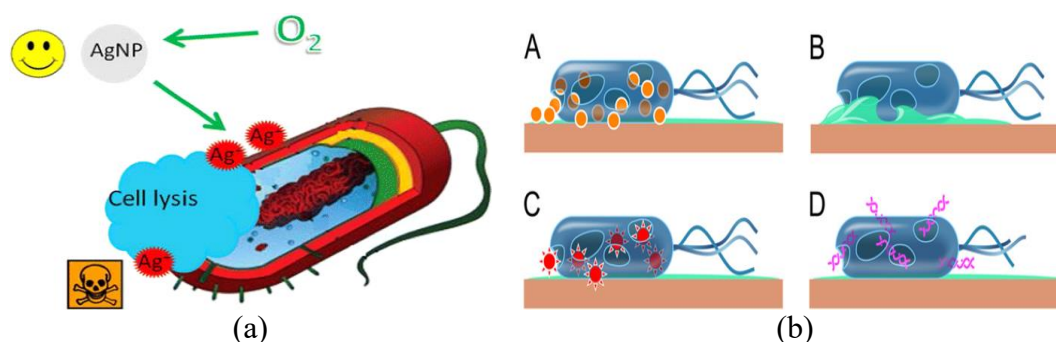


Figura 9. Mecanismo antibacteriano: (a) Esquema de NPs Ag, Ag^+ e interacciones celulares y (b) Diagrama esquemático de los eventos tentativos en la muerte por contacto con las NPs Cu (82).

7.6.4.2. Aplicaciones de cobre y plata como agentes antimicrobianos

Las micro/nanopartículas antimicrobianas de cobre y plata pueden emplearse en diversas aplicaciones médicas e industriales. En la medicina, los médicos administran agentes tópicos de plata en heridas dérmicas por sus efectos antimicrobianos, dependen también de apósitos para heridas cargados con plata nanocrystalina debido a su eficacia antimicrobiana mejorada y extendida (83). En la industria alimentaria, existen materiales de envasado impregnados con NPs Cu y/o Ag para prolongar la vida útil de los alimentos y mejorar el control de calidad (84). En la industria textil, existen ropas curativas, que se produjeron por la inserción de NPs Cu y/o Ag en telas de algodón (85).

8. ANTECEDENTES

8.1. Compósitos de UPR cargados con micro y/o NPs de cobre, óxido de cobre y otros componentes

- **Artículos científicos:** Yaman y col. (42), estudiaron la conductividad térmica y eléctrica del compósito de UPR/MPs Cu. Utilizaron polvo de micropartículas de cobre, mezclaron con la resina y llevaron a curar a 150 °C por 4 h. La conductividad eléctrica y térmica se incrementaron al aumentar el contenido de MPs Cu y el tamaño de las mismas, desde 25 a 120 μm , específicamente la conductividad térmica aumenta más de 21 veces. Chowdhury y col. (44), prepararon un nanocompósito sostenible, fuerte y duradero, a base de UPR reforzado con fibras de aceite de palma biodegradables tratadas con NPs Cu en solución de 2.5 nm; y estudiaron el efecto que se genera en sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas. Sintetizaron las NPs Cu vía reducción química en medio básico, para luego tratarlas e impregnarlas en las fibras y posteriormente mezclarlas con la resina. El curado se llevó a cabo por 24 h a temperatura ambiente con peróxido de 2-butanona. Los nanocompósitos exhibieron mejores propiedades de tracción y flexión, durabilidad, así como mejores interacciones de enlace a través de los grupos carbonilo e hidroxilo entre la fibra-resina y mayor cristalinidad; el nanocompósito con 30% de fibra exhibió el mayor rendimiento mecánico. Sandeep y col. (43), produjeron compósitos de UPR reforzados con malla de microalambres cobre adheridas con NPs Cu para ser utilizados como materiales de filtrado de ondas electromagnéticas. Sintetizaron las NPs Cu por electrólisis, luego las activaron con 3-aminopropiletriethoxisilano para adherirse a la superficie de la malla, después mezclaron con la resina y adicionaron los agentes de curado. La suspensión se vertió a un molde, colocaron la malla (50 % en peso), previamente activada por el proceso de grabado ácido y dejaron curar entre 24 y 48 h. La adición de la malla de

alambre y de NPs Cu mejoraron las propiedades de tracción y flexión, el comportamiento de filtrado mecánico, dieléctrico y de microondas. Biswas y col. (45), demostraron que con la incorporación entre 2-10 % en peso de fibra de yute y partículas de Cu en la matriz de UPR (UPR/yute/Cu) se incrementó la conductividad eléctrica y se redujo el aislamiento térmico, alcanzando la saturación al 15 % de fibra. Al adicionar grafito formaron UPR/yute/Cu/grafito, que presento menor conductividad a comparación del UPR/yute/Cu debido al porcentaje de vacío y a que el grafito posee menor conductividad que el cobre. Trabajaron con polvo de cobre y fibra de yute de 4-5 mm, mezclado por agitación magnética, curado a T° amb por 24 h y post-curado a 100 °C por 4h. Hou y col. (28), estudiaron el efecto de las nanopartículas de óxido de cobre (NPs Cu₂O) de tres tamaños 10nm, 100 nm y 200 nm, sobre el comportamiento térmico y de combustión de la UPR. Revelaron que, las NPs Cu₂O de 10 nm catalizaron adecuadamente la combustión completa de la resina generando mayor liberación de calor y menor cantidad de compuestos tóxicos volátiles que mejora la seguridad contra incendios y por lo tanto, la resistencia al fuego de la matriz. Sintetizaron las NPs Cu₂O por reducción química y luego lo mezclaron vía ultrasonido con la resina (disuelto en estireno al 38%w/w), utilizaron peróxido de benzoílo para el curado a 70°C por 3 h y post-curado a 120 °C por 4 h. Wang y col. (29), obtuvieron un nanocompuesto ignífugo, cargando con nanohojas de dióxido de cobre I, dióxido de titanio y oxido de grafeno (Cu₂O-TiO₂-GO) a la matriz UPR, para la reducción de los riesgos de incendio de la misma. Sintetizaron las nanohojas mediante reacción hidrotermal y el método de Hummers, el mezclado con la resina fue vía ultrasonido (US), curado a 70 °C sometido a vacío por 3 h y post-curado a 120 °C por 4h. Las nanohojas de Cu₂O-TiO₂-GO al 2% en peso promovieron la reducción de la tasa de liberación de calor pico en 29.7 %, la cantidad de liberación de calor durante la combustión del polímero en 19.1 %, así como

los gases tóxicos de pirolisis (benceno, monóxido de carbono y compuestos aromáticos) y también mejoraron la compacidad de los residuos de carbón. Dekka y col. (86), investigaron el comportamiento de calentamiento resistivo interlaminar y las propiedades mecánicas aliadas de los compuestos de UPR con fibra de carbono tejida en combinación con nanopartículas de óxido de cobre (NPs CuO) y óxido de grafeno (GO). Sintetizaron las NPs CuO sobre la superficie de las fibras de carbono mediante irradiación microondas y síntesis verde, trabajaron con un proceso de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (siglas en inglés, VARTM) y curado a T° ambiente por 48 h. Con la incorporación de NPs CuO y GO, las resistencias a la tracción y los módulos de los compuestos aumentaron hasta un 61,2 y 57,5% respectivamente, y se mejoró la resistencia al corte interfacial en un 89,9%.

- **Patentes de invención:** La patente estadounidense *US4420509A* (87), proporciona un proceso continuo para la fabricación de laminados de poliéster reforzados con fibra de vidrio unido a una lámina de cobre, que opcionalmente contiene un promotor de adhesión de silicato de sodio y son útiles como placas de circuitos eléctricos. Utilizan una tabla de laminación para someter a pre-curado, rodillos de compresión para controlar el grosor final del producto y tratamiento térmico multizona en un horno con tres intervalos de temperatura, en el que el curado se sometió entre 38 - 175 °C. La patente *US4093768A* (88), describe la preparación de laminados con núcleo interno de resina de poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio adheridas directamente como superficies externas a láminas de cobre o aleación de cobre. Los autores parten desde la formación de la resina de poliéster. El benzotriazol se ha empleado para encapsular componentes eléctricos. Utilizan perbenzoato de terbutilo (o Terbutil perbenzoato) como catalizador, el curado se llevó a cabo en una prensa a 154 °C por 10 min. La patente *US4521491A* (89), proporciona la descripción del proceso de

fabricación de un laminado revestido de cobre retardado a la llama que comprende una pluralidad de capas de sustrato de papel, cada una impregnada con una resina de poliéster insaturado y un revestimiento de cobre unido adhesivamente en al menos un lado del mismo. La resina de poliéster contiene un retardante de llama bromado alifático y/o alicíclico y retardador de llama bromado aromático en combinación, que fueron producidos con resina y un monómero de bromo. Utilizan el método de producción continua.

8.2. Compósitos de UPR cargados con micro y/o nanopartículas de plata

- **Artículos científicos:** Brito-Silva y col. (35), describieron la formación de nanopartículas de plata (NPs Ag) dentro de resinas de poliéster insaturado/estireno preformadas inducidas por irradiación UV y tratamiento térmico. La protección de iones de plata por coordinación con grupos ftalato fue un factor clave para establecer el curado de prepolímeros como un paso separado de la reducción de plata. Primero, agregaron los iones de plata al prepolímero que se reticuló a través de polimerización por radicales libres en ausencia de luz, posteriormente se indujo la formación de NPs sometiendo a calor o irradiación UV. Con el tratamiento térmico formaron NPs entre 3-40 nm mientras que con irradiación UV la formación de NPs entre 9-24 nm fue más rápida. Silva y col. (90), estudiaron el crecimiento in situ de NPs Ag dentro de la matriz de UPR inducido por irradiación ultravioleta (UV). Las muestras iluminadas hasta 120 min tuvieron un tamaño de partícula cercano a 9 nm, mientras que a 790 min se observó una disminución hasta de aprox. 5.0 nm. La banda de resonancia de plasmón de superficie (SPR, abreviatura en inglés) inicialmente ancha y asimétrica se debió a la agregación de partículas, sin embargo, se redujo y cambió de color a azul a medida que aumentaba el tiempo de exposición a la luz UV conduciendo a una distribución uniforme de partículas dentro de la matriz. Haurie y col. (46), desarrollaron compósitos

de matriz UPR dopados con polvo de Ag de baja resistencia. La plata se utilizó en forma de partículas de 13.5-23.6 μm hasta un 75 % (W/W) sobre la matriz y fue obtenida mediante reducción química, mientras que el compuesto curó a T° amb., seguido de un post-curado a 80 $^\circ\text{C}$. Observaron que con la adición del monómero metilmetacrilato (MMA) al 2-3 % V/V, disminuyó la viscosidad de la resina y sobretodo la resistencia eléctrica que, acompañado de una descarga eléctrica de 1500 voltios, se incrementó la conductividad eléctrica. El contenido de plata también resultó relevante, las muestras con MMA y 45 - 50 % de plata a comparación de 30% y 37 %, exhibieron valores altos de conductividad eléctrica. Demostraron que, las muestras pierden conductividad eléctrica después de la transición vítrea. Chakraborty y col. (30), demostraron que los compuestos de UPR reforzados con plata y nanotubos de carbono (Ag-CNT) por encima de 0.25 % hasta 1 % (W/W) exhibieron mejores propiedades de resistencia a la flexión y módulo de flexión en comparación con los compuestos de UPR reforzados con polvo de plata ultrafino y la matriz no reforzada. La dispersión uniforme de Ag-CNT en la matriz permitió una transferencia de tensión efectiva en la interfaz de carga/matriz. La mejora en las propiedades no es tan significativa en los compuestos de Ag/UPR debido a la tendencia de aglomeración del rallador de las partículas de plata. El polvo híbrido de Ag-CNT se preparó mediante molienda mecánica.

- **Patente de invención:** La empresa Xerox Corporation con su patente N° *US2016/0122500A1* (91), describe un método para la preparación de emulsión de matriz de poliéster de grupos sulfonado y una pluralidad de NPs Ag dispersas dentro de la matriz. Los métodos para hacer estos compuestos incluyen calentar una resina de poliéster sulfonada en un solvente libre de orgánicos, agregando una solución de iones de plata (I) a la resina calentada en agua para formar una mezcla, agregando una solución de un agente reductor a la mezcla, formando así una emulsión de partículas

compuestas que incluye una matriz de poliéster sulfonada y una pluralidad de nanopartículas de plata dispuestas dentro de la matriz de poliéster sulfonada. Indican que se pueden fabricar diversos artículos a partir de tales compuestos.

La Tabla 6 se presenta un resumen de los datos y condiciones experimentales de preparación de los compósitos anteriormente mencionados.

Tabla 6. Resumen de parámetros óptimos y condiciones de preparación de los compósitos de UPR con cobre y plata reportados en artículos científicos y patentes de invención.

Ítems	Agentes de curado	Tipo de fibras o mallas	Carga metálica o derivados	Condiciones experimentales relevantes	Fuente
Artículos científicos					
1	Naftenato de cobalto y MEKP	-	MPs Cu de 120 μ m	Mezclado convencional, curado a 150 °C por 4 h.	(42)
2	Peróxido de butanona	Fibras de aceite de palma	NPs Cu de 2.5 nm	Curado a T° amb por 24 h	(44)
3	Naftaleno de cobalto y MEKP	Malla de micro-alambres cobre.	NPs Cu de 70 nm	Curado a T° amb entre 24-48 h.	(43)
4	Naftenato de cobalto y MEKP	Fibra de yute de 4-5 mm	Polvo de grafito/cobre de 74 μ m.	Mezclado por agitación magnética. Curado a T° amb., por 24 h y post-curado a 100 °C por 4h.	(45)
5	Peróxido benzoílo	de -	NPs Cu ₂ O de 10 nm	Mezclado vía US, curado a 70°C por 3 h, post-curado a 120°C por 4 h.	(28)
6	Peróxido benzoílo	de -	Nanohojas de Cu ₂ O-TiO ₂ -GO	Mezclado por US, curado a 70 °C bajo vacío por 3 h y post-curado a 120 °C por 4 h.	(29)
7	MEKP	Fibra de carbono tejida	NPs CuO / GO	Proceso VARTM, curado a T° amb por 48 h.	(86)
8	MEKP	-	Trat. Térmico: NPs Ag de 3-40 nm. Irradiación UV: NPs Ag de 9-24 nm.	Curado en oscuridad a T° amb por 24 h o a 40 °C.	(35)
9	MEKP	-	NPs Ag de aprox. 5.0 nm.	Curado a 40 °C por 12 h en oscuridad. Irradiación UV a 400 W y 60 Hz hasta 90 h a T° amb.	(90)
10	Octanoato de cobalto y MEKP	-	Polvo de plata de 13.5-23.6 μ m	Curado a T° amb y post-curado a 80 °C.	(46)
11	Naftenato de cobalto y MEKP	Dos tipos: 1) CNT 2) -	Dos tipos: 1) y 2) Partículas de Ag de 70-100 nm.	Mezclado por agitación mecánica a T° amb., seguido de US de 250 W. Curado a 80°C por 2 h.	(30)
Patentes de invención					

12	Hidroperoxido cumeno	de	Fibra vidrio	de	Lámina cobre	de	Mesa de laminación: 38-93 °C. Curado entre 38-175°C y post-curado entre 150-260°C.	(87)
13	Perbenzoato terbutilo	de	Fibra vidrio	de	Lámina cobre aleación cobre.	de o de	Curado se llevó a cabo a 154 °C por 10 min.	(88)
14	Peroxiacetal, peróxido dialquilo o peroxi éster.	de	Sustrato de papel		Lámina cobre	de	Curado a 110 °C por 30 min y post-curado a 100 °C por 10 h.	(89)
15	-		-		NPs Ag de 5-500 nm		Calentamiento entre 65-90 °C.	(91)

8.3. Síntesis de nanopartículas, micropartículas y/o polvo de Cu y Cu@Ag

- Artículos científicos:** Tseng y su equipo (92), sintetizaron NPs Cu de aprox. 3nm usando solvente etilenglicol (EG) y como agente quelante trietilentetramina (TETA). La irradiación MW fue operada a 800 W durante 1 minuto. Encontraron que la relación molar óptima de TETA:Cu²⁺ es de 2,5:1 para obtener nanopartículas por debajo de 3 nm, lo mismo sucede con proporciones superiores a 2.5:1. Cuando la relación molar es inferior a 1,5:1, no se pueden obtener nanopartículas, sin embargo cuando es superior, obtuvieron de aprox. 3 nm. Cao y su equipo (93), estudiaron el efecto sinérgico entre un agente dispersante de citrato de sodio con agentes estabilizantes a base de polímeros de recubrimiento como polivinilpirrolidona (PVP) y alcohol polivinílico (PVA), en el control de tamaño de NPs Cu. Sintetizaron NPs Cu alrededor de 2 nm cuando utilizaron PVA y entre 4-5 nm con PVP, ambos en presencia de citrato de sodio. Mientras que en presencia de los polímeros y sin citrato de sodio el tamaño de las NPs Cu fue 20 nm. Concluyeron que, el agente dispersante y agentes estabilizantes de polímeros, favorecen la formación de NPs Cu pequeñas viéndose más favorecido con citrato de sodio y PVA. Kheawhom y col. (94) plantea la síntesis de NPs Cu@Ag de tamaño promedio entre 40 - 50 nm. La reducción con glicerina asistido vía microondas por 10 minutos permitió

obtener NPs Cu estables; además indican la importancia del medio básico con hidróxido de sodio y el agente estabilizante PVP para el tamaño de las mismas. El nitrato de plata también lo disolvieron en glicerol y lo mezclaron con la disolución de cobre a T° amb. Concluyeron que el tamaño promedio de las nanopartículas disminuyó al aumentar la proporción de hidróxido de sodio y la relación molar óptima de Ag:Cu fue mayor a 0.05:1, con esta proporción la capa de Ag puede evitar la oxidación del núcleo de Cobre. Paszkiewicz y col. (54), estudiaron la verificación de estrategias de síntesis para la preparación de NPs tipos aleación de Cu-Ag, core@shell de Cu@Ag y Ag@Cu, así como sus propiedades antibacterianas y antifúngicas. Siguieron el método de reducción química de un solo paso con NaBH₄ y PVP para las nanopartículas tipo aleación y reducción con doble paso para las de tipo core@shell. Posteriormente ya en una segunda publicación (95), los autores impregnaron dichas nanopartículas en textiles comerciales y comprobaron sus eficientes actividades bactericida y fungicida. Yu y col. (96), describieron la síntesis de NPs core@shell Cu@Ag y su comportamiento de sinterización para productos electrónicos impresos. La síntesis de las NPs lo realizaron mediante el método de poliol modificado, seguido de la reacción de desplazamiento galvánico, con una relación atómica de Cu:Ag de 4:1. Utilizaron sulfato de cobre pentahidratado, hipofosfito de sodio monohidratado como agente reductor, PVP como surfactante, etilenglicol como solvente y AgNO₃ como precursor de plata. Los resultados indicaron que el diámetro medio de las nanopartículas sintetizadas fue de 50 nm.

- **Patentes de invención:** Una de las primeras invenciones de síntesis de NPs Cu con el método de poliol asistido vía MW es la patente *JP2008075181A* (97). El procedimiento consta de la mezcla del precursor, el agente reductor y dispersante en el poliol, seguido de calentamiento a 50°C con radiación MW. Obteniendo NPs Cu entre 30-70 nm a gran

escala que tienen una estrecha distribución y excelente dispersabilidad. De acuerdo al tipo y la cantidad de agente reductor utilizado, tiempo e intensidad de irradiación MW, se pueden obtener un nanopartículas de varios tamaños. La invención **WO2013035366A1** (98), describe un procedimiento para producir NPs Cu monodispersas de 10 nm, sin utilizar un agente dispersante sino una base. El procedimiento comprende la disolución del precursor y la base en el disolvente poliol, calentamiento a 120 °C o más durante 5 min vía MW, en este estado coexisten el precursor, la base y el poliol, lo que favorece a la nucleación de manera más rápida y uniforme, así como a la agregación de nanopartículas de 10nm. La base en la solución posibilita la producción de NPs Cu monodispersas, incluso cuando no se usa un dispersante. La patente **JP2017133083A** (99), hace mención a la síntesis de polvo de cobre de 0,1 - 20 µm y pasta conductora para un dispositivo electrónico tal como un condensador. Como se sabe, el polvo de cobre tiene menor resistencia a la oxidación en comparación a la plata, porque tiende a formar una película de óxido sobre la superficie que reduce la conductividad; sin embargo, cuando se usa pasta de cobre es posible impartir resistencia a la oxidación. La síntesis consiste en disolver el precursor de cobre en un poliol, seguido de calentamiento vía MW con agitación magnética, filtración, lavado y secado. Esta invención propone utilizar como solventes y agente reductor a un poliol, mezcla de polioles o una mezcla con agua. La invención **CN102773475B** (100), describe el desarrollo de polvo de cobre-plata revestida con una capa inorgánica, para aplicarlos como pastas conductoras resistentes a la oxidación a alta temperatura. Dicha capa inorgánica protege a los metales de la oxidación. La síntesis está comprendida por una reacción de recubrimiento de la superficie del cobre con capa de plata en donde el agente reductor reduce el precursor de plata para que la capa sea más completa y densa. Luego se filtra, lava y seca para obtener polvo de cobre

recubierto de plata. El polvo compuesto se trata con un agente de acoplamiento, se recubre con una capa de materia inorgánica de ortosilicato de metilo u ortosilicato de tetraetilo, se filtra, seca y se trata térmicamente para obtener la propiedad de resistencia a la oxidación. Con la patente **CN106148926A** (101), se publica la fabricación de polvo de cobre revestido de una capa densa y uniforme de plata, que se caracteriza porque es estable y eficazmente disperso. La síntesis inicia con el lavado alcalino del polvo de cobre para eliminar las impurezas de óxidos de la superficie, luego se dispersa en un disolvente vía ultrasonido y reducción en medio alcalino. Se disuelve el precursor de plata en agua, se añade gradualmente gota a gota sobre la solución de cobre y se obtiene el polvo de cobre recubierto de plata. Finalmente, el producto se lava con etanol 96%, se filtra y seca. La patente **CN107498064A** (102), explica la preparación de polvo compuesto tipo core@shell de cobre-plata extrafino, para ser aplicado en lodos electrónicos de media y alta temperatura. Dicha preparación consiste en la reducción química del precursor de cobre con ácido ascórbico, hidracina, u otros en agua, acompañado de agentes dispersante y acomplejante a pH entre 4-9, temperatura entre 70-90 °C, lavado con etanol, filtrado y secado. Seguido de un tratamiento de fosfatación para formar una película fosfatada protectora sobre la superficie del cobre. Posteriormente, se formó una disolución de polvo de cobre tratado con el agente reductor y agente acomplejante en agua destilada, se preparó la solución de nitrato de plata y se añadió gota a gota a la solución de cobre, la reacción se mantiene durante 15 minutos, finalmente se lava con etanol, filtra y seca al vacío, obteniendo el polvo de cobre recubierto con plata.

La Tabla 7, resume los precursores, solventes u otros reactivos utilizados, así como las condiciones experimentales y el tamaño promedio de las partículas sintetizadas.

Tabla 7. Resumen de reactivos químicos y condiciones de síntesis de NPs Cu y NPs Cu@Ag, reportados en artículos científicos y patentes de invención.

Precusores	Medio de disolución (solvente)	Agente reductor	Agente estabilizante y/o acomplexante	Otros reactivos	Condiciones experimentales relevantes	Tamaño y forma de partículas	Referencia
Artículos científicos							
Sulfato de cobre pentahidratado	Etilenglicol	Etilenglicol	-	TETA	Asistido vía MW: a 800 W durante 1 min	NPs Cu esféricas de 3 nm.	(92)
Cloruro de cobre dihidratado	Glicerol	Hidrazina dihidratada	PVP y PVA	Agente dispersante: citrato de sodio	Asistido vía MW: 110-150°C a 800 W durante 50-80 segundos	NPs Cu esféricas de 2 nm, 4 nm y 5 nm.	(93)
Nitrato de cobre y nitrato de plata	Glicerol	Glicerol	PVP	NaOH	Asistido vía MW 300W por 10min. Reaccion de transmetalación a T° amb.	NPs Cu@Ag de 40-50nm.	(94)
Acetato de cobre y citrato de plata	Agua - isopropanol	NaBH ₄	PVP	-	Corrección para aleación Cu-Ag y reducción sucesiva para Cu@Ag.	NPs Cu-Ag, Ag@Cu y Cu@Ag entre 35 – 40 nm.	(54)
Sulfato de cobre pentahidratado y nitrato de plata	Etilenglicol	Hipofosfito de sodio monohidratado	PVP	-	Método de poliol modificado a 90 °C y reacción de transmetalación a T° amb.	NPs Cu@Ag de 50 nm	(96)
Patentes de invención							
Cloruro, nitrato, sulfato, acetato, acetilacetato, o carbonato de cobre o similares.	Etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol.	Hipofosfito de sodio, hidracina y borohidruro de sodio	PVP, CTAB, dodecil sulfato de sodio.	-	Asistido vía MW: Intensidad de irradiación del MW de 0,01 a 0,5 W/cm ³ durante 2 - 10 min.	NPs Cu esféricas de 30-70 nm.	(97)
Cloruro, sulfato, acetato, nitrato, o acetilacetato de cobre.	Etilenglicol y propilenglicol	Etilenglicol y propilenglicol	Polímeros de recubrimiento: polietilenglicol y polipropilenglicol	Base: hidróxido de sodio, potasio o de litio.	Asistido vía MW: Calentamiento a 120°C durante 5 min o menos, con velocidad de 60°C/min o más.	NPs Cu de 10 nm o menos.	(98)

Óxido cuproso, óxido cúprico, hidróxido, carbonato, oxalato, o sulfato de cobre.	Polioles: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, polietilenglicol, y diglicol fenilo. O agua.	Polioles: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, polietilenglicol, y diglicol fenilo.	-	-	Asistido vía MW: Calentamiento de 160-320 °C durante 15-120 min con potencia de 0,3-10kW y velocidad de calentamiento 3 ~ 80 °C/min.	MPs Cu 0,1 - 20 µm	(99)
Polvo de cobre y nitrato de plata.	Agua destilada	Ácido ascórbico, formaldehído, hipofosfito de sodio, hidrato de hidrazina, borohidruro de sodio, borohidruro de potasio.	Agentes estabilizantes: PVP, gelatina, bromuro de cetil trimetil amonio, polietilenglicol, alcohol polivinílico, goma árabe, almidón.	Materia inorgánica : ortosilicat o de metilo u ortosilicat o de tetraetilo.	Temperatura de la reacción: entre 20-90 °C. Tratamiento térmico: 300-500 °C por 3 h.	Partículas micrométricas de 0,3-5 µm con 40-70% de cobre, 20-58% de plata y 2-10% de materia inorgánica.	(100)
Polvo de cobre y nitrato de plata o acetato de plata	Agua	Hidrazina, hipofosfito de sodio, formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, ácido glioxílico, ácido cítrico, citral, citrato de sodio, citrato de potasio, entre otros.	Agentes estabilizantes: PVP, poli (alcohol vinílico), poli (óxido de etileno), polietilenglicol y goma arábica.	Hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, óxido de sodio.	Tratamiento caustico de cobre: 40-100°C. Reducción del cobre: agitación vía ultrasonido por 2-3 h. Preparación de polvo de Cu revestido con Ag: tiempo de reacción durante 2 h.	Polvo de cobre revestido de plata.	(101)
Nitrato de cobre, cloruro de cobre o sulfato de cobre.	Agua	Agente reductor de cobre: ácido ascórbico, hidrazina, formaldehído, entre otros. Agente reductor de cobre-plata: glucosa, formaldehído hidrazina.	Agente estabilizante: PVP, polietilenglicol, ácido poliacrílico. Agente acomplejante amoniac, EDTA, tartrato de	-	Reducción de cobre: a pH entre 4-9, a 70-90°C. Tratamiento de fosfatación de cobre: entre 30-70°C durante 30-50min.	Polvos de Cu recubierto de Ag con forma poliédrica.	(102)

sodio, trietanolamina o agua amoniacal.	Reacción de cobre y plata: entre 20-40°C durante 15min-60min.
--	--

9. SECCION EXPERIMENTAL

9.1. Reactivos químicos

- Acetilacetato de cobre, formula química $(C_5H_7O_2)_2Cu$, marca MERCK
abreviado como $Cu(acac)_2$
- Glicerina, grado técnico.
- Monoestearato de glicerol, grado técnico (comercialmente conocido como Finastat 9500).
- Nitrato de plata, $AgNO_3$, marca J. BAKER.
- N-butanol, C_4H_9OH , grado técnico.
- Etanol 96%, grado técnico.
- Resina de poliéster insaturado en estireno, marca Reichhold, (composición: resina 68-70 % y estireno 30-32 %).
- Peróxido de metiletilcetona, siglas en ingles MEKP, (9 % oxígeno activo), grado técnico.
- Naftenato de cobalto 6 %, grado técnico.
- Gas nitrógeno (N_2) comprimido, de alta pureza > 99,998%.

Tabla 8. Propiedades típicas de la resina de poliéster insaturado líquida a 25 °C marca Reichhold especificadas en su ficha técnica.

Propiedades	Viscosidad Brookfield, LVF, 4/60 (cPs)	Numero de ácido base sólidos (mg KOH/g muestra)	Temperatura de exotermia * (°C)	Color APHA (máximo) (Pt-Co)
Especificaciones	1250-1350	18-35	145-160	15

*100 g de resina + 0.5 g cobalto a 1 % + 1.7 mL MEKP (Butanox M-50) A 25 °C.

Tabla 9. Propiedades físicas típicas de la resina de poliéster insaturado pura polimerizada.

Propiedades	Dureza barcol	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación a la ruptura (%)	Resistencia a la flexión (psi)
Especificaciones	32 - 34	10881	2.53	18765

9.2. Materiales

- Vasos de precipitado de 50, 100, 250 y 400 mL, marca SCHOTT DURAN.
- Baguetas de vidrio.
- Probetas de vidrio de 50 mL y 100 mL, marca FORTUNA.
- Balones de vidrio de base redonda de 100 mL y 250 mL, marca DURAN.
- Balones de vidrio de base redonda de 250 mL de dos bocas
- Refrigerante de vidrio
- Embudo Schlenk de vidrio.
- Malla N° 14 (de abertura 1,40 mm o 1400 μm , según la norma ASTM E-11).
- Placas Petri de vidrio, de medidas de 10 x 100 mm y 15 x 60 mm, marca SCHOTT DURAN.
- Tubos de ensayo de vidrio, 16 x 100 mm.
- Perlas de silicato de zirconio, composición 65 % ZrO_2 y 35 % SiO_2 , diámetro de 1,8 mm.
- Sistema de reflujo de vidrio acoplado al horno microondas, adaptado para síntesis química.
- Barras magnéticas octogonales de teflón, de 20 x 6,5 mm, 25 x 7,5 mm y 35 x 7,5 mm.
- Frascos autoclavables de 250 mL, 500 mL y 1000 mL, marca BOECO.
- Sistema de filtración al vacío de vidrio, marca GLASSCO.

- Filtros de membrana de poliéter sulfona (PES), de porosidad 0,45 μm y diámetro de membrana de 47 mm, marca PALL.
- Cámara de reflujo de gas nitrógeno (N_2) adaptado.
- Pipetas graduadas de vidrio de 5 mL.
- Propipetas de jebes
- Tubos de centrifuga de plástico de 20 mL.
- Celdas de cuarzo para UV-Vis, de 1 cm de lado.
- Viales de vidrio de 30 mL.
- Moldes de silicona.
- Termómetros de mercurio.

9.3. Equipos

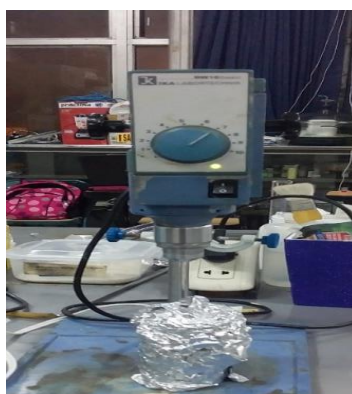
- Agitador vibracional automático, marca SANTINT y modelo S5.
- Agitador de varilla digital, marca IKA, modelo RW 20D.
- Agitador magnético, marca VELP SCIENTIFICA, código F20500163.
- Balanza analítica, marca KERN, modelo ABS 120-4.
- Balanza electrónica, marca CIMATEC SAC, modelo SP602.
- Baño ultrasónico de alta frecuencia (50 Hz – 60 Hz), marca Kerr Lab, modelo Touchsonic 1000.
- Bomba de vacío, marca Vacuubrand, modelo RZ 2.5.
- Centrifuga, marca GELEC, modelo GL 40.
- Estufa de calentamiento, marca MEMERT, modelo UNE 200.
- Estufa de cultivos, marca JP SELECTA, modelo 2000260.
- Horno microondas, marca SAMSUNG, modelo AMW784W de 1200 W.

- Ultrasonido marca Ultrasonic Processor, modelo GE 600, de 20 KHz de frecuencia y 600 watts de potencia.
- Manta de calentamiento, marca Electrothermal, modelo TS5907F15.
- Máquina de grabado y corte por láser, marca RICHPEACE y modelo RPL-CB130090S08C.

En la Figura 10, se evidencian algunos equipos utilizados en las síntesis de MPs Cu y Cu@Ag, así como en la preparación de los compósitos de UPR.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

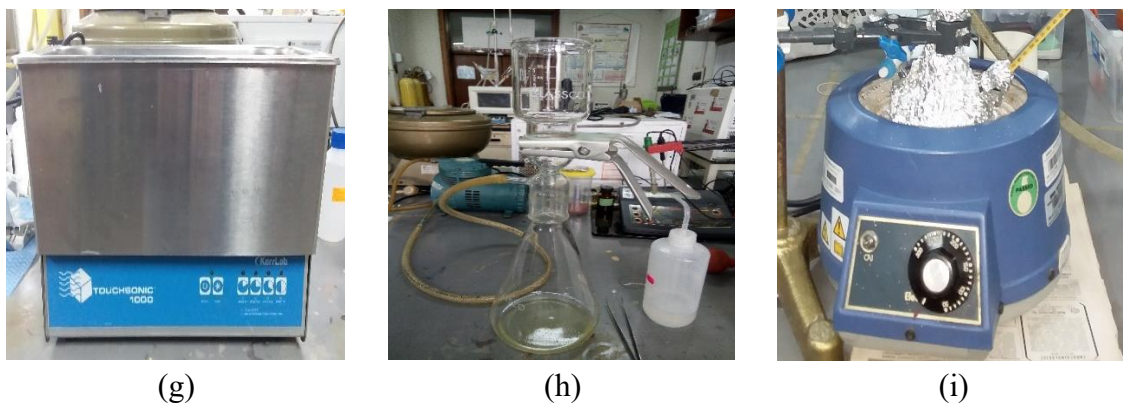


Figura 10. Equipos: (a) Equipo de Ultrasonido, (b) Agitador en varilla, (c) Sistemas de Horno microondas adaptado para síntesis química, (d) Agitador vibracional automático, (e) Centrífuga, (f) Estufa, (g) Baño ultrasónico de alta frecuencia, (h) Sistema de filtración al vacío y (i) Manta de calentamiento.

9.4. Metodologías de trabajo

9.4.1. Metodología de síntesis de NPs Cu y MPs Cu

El acetilacetonato de cobre - $\text{Cu}(\text{acac})_2$ - se dispersó en glicerina mediante la técnica de Ultrasonido (US), así como el monoestearato de glicerol (tensoactivo con poder estabilizante) se disolvió en N-butanol en caliente y se mezcló con el precursor de cobre. El medio de solución para la reacción está compuesto por una mezcla binaria de solventes de N-butanol y glicerina, donde el N-butanol tiene la función de actuar como agente conservante y la glicerina como agente reductor de los iones (Cu^{2+}) de cobre hasta cobre (0). La reducción de los iones Cu^{2+} con glicerina se llevó a cabo vía microondas. Posteriormente, se empleó la técnica de molienda húmeda utilizando billas de ZrO_2 , seguido de centrifugación para separar la glicerina remanente del N-butanol y sonicación para disminuir el tamaño de partícula y romper la agregación por efecto de la cavitación ultrasónica, obteniendo así NPs y MPs Cu dispersas en N-butanol. Las NPs Cu se conservaron en etanol 96% para su posterior caracterización por UV-Vis, mientras que las MPs Cu se filtraron al vacío y se secaron en estufa. Se realizaron 5 ensayos variando las fracciones molares de N-butanol y glicerina a 0:1, 0.3:0.7, 0.4:0.6, 0.5:0.5 y 1:0. En la Figura 11, se evidencia el flujograma de la metodología descrita.

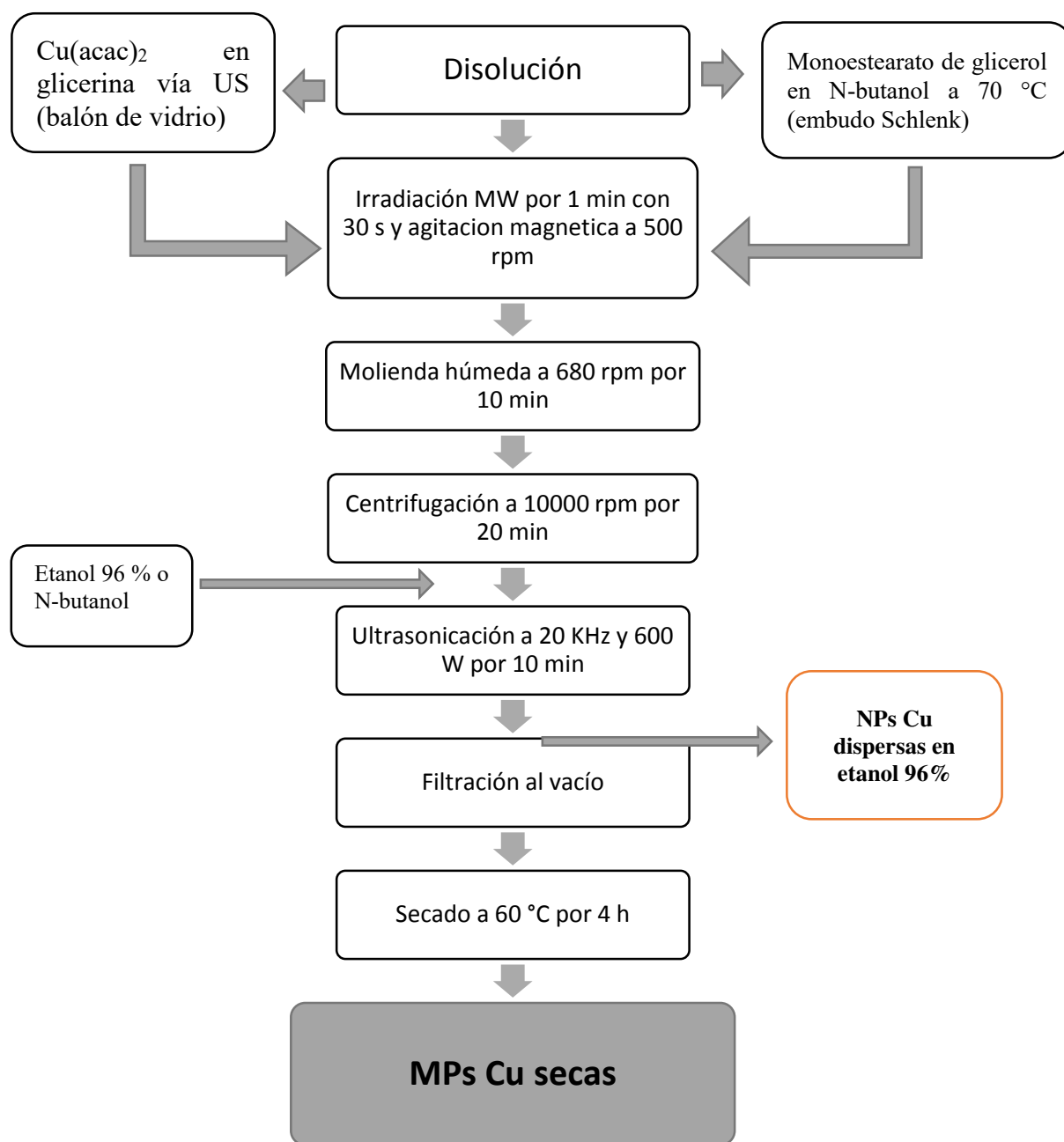


Figura 11. Flujograma de la metodología de síntesis de NPs y MPs Cu.

9.4.2. Metodología de síntesis de NPs Cu@Ag y MPs Cu@Ag

La síntesis de NPs y MPs Cu@Ag se llevó a cabo mediante dos etapas. La primera etapa, se basó en una parte de la metodología anterior, se sintetizó las MPs Cu hasta obtenerlas dispersadas en N-butanol, sin filtrarlas ni secarlas. En la segunda etapa, se mezclaron las MPs Cu dispersas en N-butanol con solución de Nitrato de plata en N-butanol a T° amb., y sometido bajo oscuridad. Mediante la reacción de transmetalación del método de Electroless Plating, se reducen los iones plata (Ag^+) en la superficie de los núcleos de cobre formando así estructuras tipo core@shell de Cu@Ag. Se llevó a cabo el proceso de sonicación obteniendo NPs y MPs Cu@Ag, las NPs Cu@Ag se mantuvieron dispersas en etanol 96% y separadas para su posterior caracterización por UV-Vis, mientras que las MPs Cu@Ag se filtraron al vacío y se secaron. Las relación molares de Cu:Ag que se tomaron en cuenta fueron 1:1, 2:1 y 3:1. En la Figura 12, se muestra el flujograma de la metodología descrita.

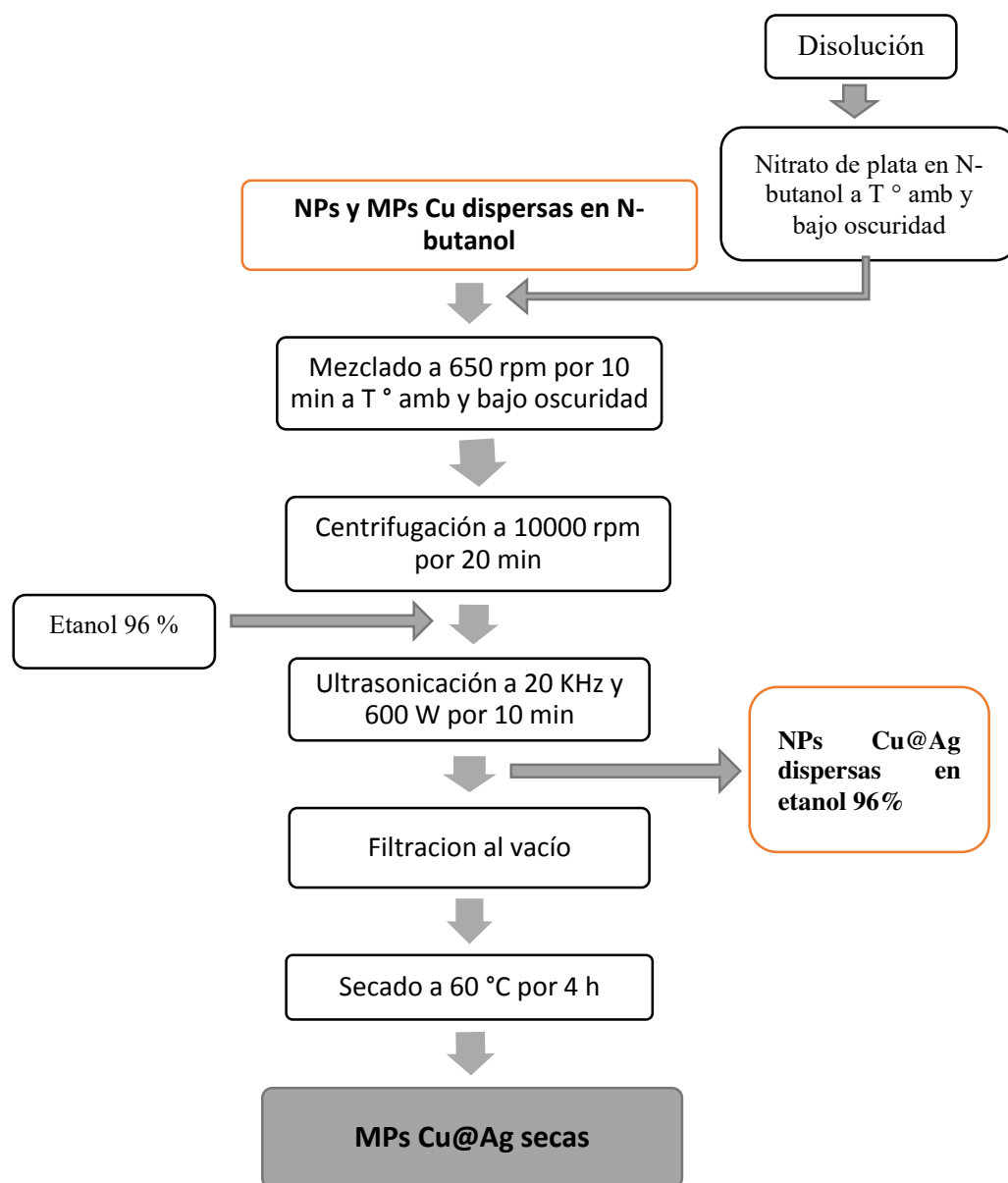


Figura 12. Flujograma de la metodología de síntesis de NPs y MPs Cu@Ag.

9.4.3. Metodología de preparación de los compósitos UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag

Se desgasificó la UPR vía US, luego se dispersaron las MPs Cu y MPs Cu@Ag secas en la matriz de UPR también vía US. El curado se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) catalizado con agentes de curado: Naftenato de cobalto y MEKP. Se realizaron 10 formulaciones variando los porcentajes de Naftenato de cobalto y MEKP con el fin de obtener compósitos completamente curados. También se prepararon compósitos con carga de MPs Cu

de 1% y 2% en la matriz para determinar el porcentaje de carga que permita obtener compósitos con actividad antibacteriana significativa. En la Figura 13, se muestra flujograma de la metodología descrita.

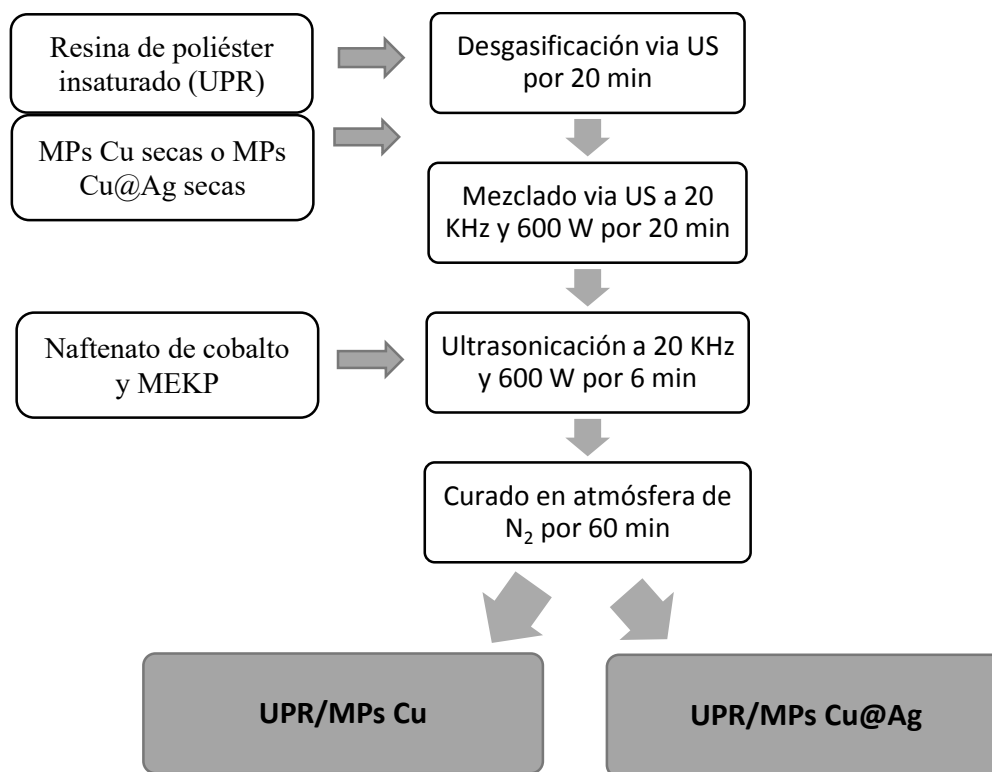


Figura 13. Flujograma de la metodología de síntesis de compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

9.5. Procedimientos experimentales

9.5.1. Síntesis de NPs y MPs Cu

El $\text{Cu}(\text{acac})_2$, se disolvió en glicerina vía ultrasonido por 40 min, sometido a un baño de agua helada. Luego, la suspensión se vertió a un balón de vidrio de reacción y se instaló dentro del horno microondas. Seguidamente, se disolvió el Monoestearato de glicerol en N-butanol a 70 °C, luego se transfirió a un embudo Schlenk y éste se acopló al sistema adaptado del horno microondas. Se inició la irradiación con MW del balón de reacción y en simultáneo se añadió por goteo la solución de Monoestearato de glicerol en N-butanol del embudo. El tiempo total

de irradiación duró 1 minuto y 30 segundos a 100 % de potencia de ciclo, acompañado de agitación magnética de 500 rpm, reflujo constante y agitación manual en intervalos de 30 segundos. Posteriormente, la suspensión de cobre sintetizada se transfirió a un frasco autoclavable, que contenía 200 g de billas de óxido de zirconio (ZrO_2) (relación de 2:1 con el peso total), para someterla a molienda húmeda en un agitador vibracional automático de 680 rpm por 10 minutos. Se separó las billas de la suspensión utilizando una malla N° 14. Se centrifugó la dispersión a 10000 rpm por 20 minutos descartando la glicerina remanente y agregando N-butanol para la conservación de las MPs Cu o etanol 96% para la conservación de las NPs Cu. Las MPs Cu dispersas en N-butanol se sometieron a ultrasonido por 10 minutos sobre un baño de agua helada para disminuir el tamaño de partícula y romper la agregación por efecto de la cavitación ultrasónica y centrifugado. Posteriormente, se filtraron al vacío a través de una membrana de polietersulfona (0,45 μm de porosidad), realizando lavados con etanol al 96%. Finalmente, se secaron en una estufa de calentamiento a 60 °C por 4 horas.

Las NPs Cu en etanol 96 % también se sonicaron por 10 min y se conservaron en etanol 96% hasta su posterior caracterización por espectroscopia UV-Vis.

En la Tabla 10, se describen los pesos del $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y Monoestearato de glicerol, así como los volúmenes de glicerina y N-butanol. Se realizaron 5 ensayos variando las fracciones molares de N-butanol : glicerina a 0:1, 0.3:0.7, 0.4:0.6, 0.5:0.5 y 1:0. En la Figura 14, se exponen algunas imágenes del procedimiento.

Tabla 10. Datos de los pesos de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y Monoestearato de glicerol, así como los volúmenes de N-butanol-glicerina según las fracciones molares.

Parámetros	1° ensayo	2° ensayo	3° ensayo	4° ensayo	5° ensayo
$W_{\text{Cu}(\text{acac})_2}(\text{g})$	0.25	0,25	0,25	0,25	0.25
$V_{\text{glicerina}}(\text{mL})$	100	65.03	54.45	44.35	0
$W_{\text{Monoestearato de glicerol}}(\text{g})$	0	1.00	1.00	1.00	1.00
$V_{\text{butanol}}(\text{mL})$	0	34.97	45.55	55.65	100
Fracciones molares de N-butanol : glicerina	0 : 1	0.3 : 0.7	0.4 : 0.6	0.5 : 0.5	1 : 0
Codificación	Cu (A)	Cu (B)	Cu (C)	Cu (D)	Cu (E)



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 14. Procedimiento de síntesis de MPs Cu: (a) Sonicación de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, (b) Irradiación microondas, (c) Suspensión de MPs Cu recién sintetizadas, (d) Suspensión de MPs Cu en frasco autoclavable con las billas de ZrO_2 , (e) Filtración al vacío y (f) MPs Cu secas.

9.5.2. Síntesis de NPs y MPs Cu@Ag

La síntesis de NPs y MPs Cu se inició con el procedimiento anterior, es decir se sintetizó MPs Cu disueltas en N-butanol sin filtrarlas ni secarlas. Por otro lado, se disolvió nitrato de plata, AgNO_3 en N-butanol a 70°C y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Utilizando un agitador de varilla, se mezcló la solución de AgNO_3 con la dispersión de MPs Cu en N-butanol con agitación constante a 650 rpm y sometido a oscuridad. Mediante el método de Electroless Plating y la reacción de transmetalación, se formaron las MPs Cu@Ag en solución, cuyo color verde oliva es característico. Posteriormente, sometido en un baño de agua helada se sónico por 10 minutos obteniendo NPs Cu@Ag, que se conservaron en etanol 96 % para su posterior caracterización por UV-Vis. Las MPs Cu@Ag se filtraron al vacío utilizando la membrana de poliestersulfona (de $0.45\ \mu\text{m}$ de porosidad) realizando lavados con N-butanol y etanol al 96 %, finalmente, se secaron en una estufa de calentamiento a 60°C por 4 horas.

En la tabla 11, se detallan los pesos de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y nitrato de plata de acuerdo a las relaciones molares de Cu:Ag 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1; así como los volúmenes de N-butanol y glicerina. En la Figura 15, se evidencian algunas imágenes del procedimiento.

Tabla 11. Datos de los pesos, volúmenes y relaciones molares de Cu:Ag para la síntesis de NPs y MPs Cu@Ag.

Parámetros	1° ensayo	2° ensayo	3° ensayo
$W_{\text{Cu}(\text{acac})_2}(\text{g})$	0,25	0,25	0,25
$n_{\text{Cu}(\text{acac})_2}(\text{mol})$	$0,955 \times 10^{-3}$	$0,955 \times 10^{-3}$	$0,955 \times 10^{-3}$
$V_{\text{glicerina}}(\text{mL})$	54,45	54,45	54,45
$W_{\text{Monoestearato de glicerol}}(\text{g})$	1,0025	1,0015	1,0013
$V_{\text{butanol}}(\text{mL})$	45.55	45.55	45.55
$W_{(\text{AgNO}_3)}(\text{g})$	0.1622	0,0811	0,0540
$n_{(\text{AgNO}_3)}(\text{mol})$	$0,955 \times 10^{-3}$	0.477×10^{-3}	0.318×10^{-3}
$V_{\text{butanol}}(\text{mL})$	50	50	50
Cu:Ag	(A) 1:1	(B) 2:1	(C) 3:1

Datos: PM ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) = 261.76 g/mol y PM (AgNO_3) = 169.87 g/mol.

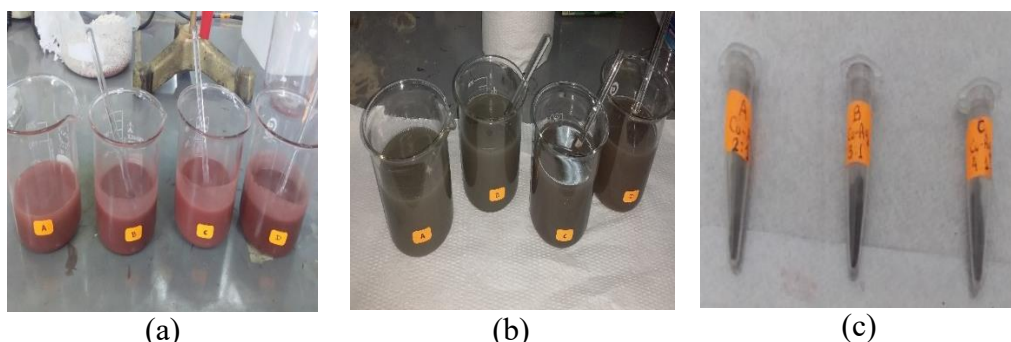


Figura 15. Procedimiento de síntesis de NPs y MPs Cu@Ag: (a) Suspensiones de MPs Cu en N-butanol, (b) MPs Cu@Ag suspendidas en N-butanol y (c) MPs Cu@Ag secas.

9.5.3. Síntesis de los compósitos de UPR cargados con MPs Cu y MPs Cu@Ag

La resina de poliéster insaturado (UPR) disuelto en estireno (comercial) se desgasificó en un baño ultrasónico de alta frecuencia por 20 minutos, luego se pesó en un recipiente de vidrio de base plana y tres bocas, compuesto por una boca principal y dos bocas secundarias. El polvo de MPs Cu o Cu@Ag se mezclaron con la resina en el recipiente, se sumergió la punta ultrasónica del equipo de ultrasonido en el seno de la mezcla por la boca principal y sometiendo al recipiente sobre un baño de agua fría. A través de la boca secundaria del recipiente, se sumergió un conector en punta con llave de paso para el flujo del gas inerte de nitrógeno (N_2) en tanto que, por la otra boca secundaria se generó la salida del gas creándose un flujo constante de nitrógeno. El sonicado en modo continuo duró 20 minutos obteniendo así una mezcla homogénea de la mezcla de resina con las micropartículas metálicas. Los promotores de curado se agregaron durante la sonicación en modo pulso: primero se añadió el catalizador naftenato de cobalto, se continuó sonicando por 5 minutos más, luego se agregó el iniciador peróxido de metil etil cetona (MEKP) y por 1 minuto más se sonicó en modo continuo.

Posteriormente, se llevó a curar en una cámara adaptada con flujo de atmósfera de N_2 por 10 minutos y luego, se mantuvo herméticamente cerrado con nitrógeno por 50 minutos más para

el curado completo. Finalmente, se retiraron los laminados de compósitos que estaban en los moldes y se conservaron en un recipiente cerrado para su posterior caracterización.

Simultáneamente a la preparación de los compósitos, se preparó un blanco de reacción hecho de resina de poliéster (sin ningún aporte de cobre o cobre-plata) con la misma formulación.

Se ensayó 10 formulaciones variando los porcentajes de agentes de curado con la finalidad de encontrar la formulación idónea que permita formar compósitos completamente curados en atmósfera de nitrógeno, los datos se detallan en el Anexo 7.

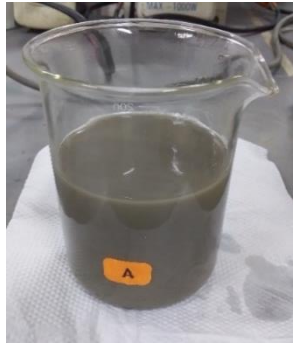
Los datos de porcentajes de MPs Cu, MPs Cu@Ag, resina de poliéster, naftenato de cobalto y MEKP según la formulación de la muestra M8 (detallada en el Anexo 7) a 1% y 2% de carga se indican en la Tabla 12, así como en la Figura 16 se observan algunas imágenes del proceso.

Tabla 12. Datos de los porcentajes de carga de MPs Cu y MPs Cu@Ag, así como los datos de la resina, Naftenato de cobalto y MEKP según la formulación M8.

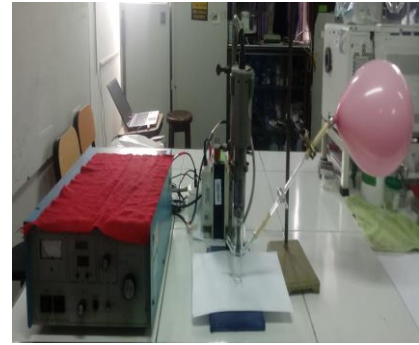
Datos	UPR	UPR/MPs Cu		UPR/MPs Cu@Ag	
% W/W carga	0 %	1	2 %	1	2 %
W resina (g)	50	50	50	50	50
W MPs Cu o Cu@Ag (g)	0	0.5034	1.0204	0.5034	1.0204
% W/W Naftenato de Cobalto	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
% W/W MEKP	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 16. Procedimiento de síntesis de compósitos: (a) Suspensión de MPs Cu en UPR, (b) Suspensión de MPs Cu@Ag en UPR, (c) Sistema de sonicación en atmósfera de nitrógeno, (d) Sonicación de MPs Cu en UPR, (e) Compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag, en moldes de silicona antes de ser curados, (f) Curado en atmósfera de nitrógeno en la cámara adaptada, (g) Laminados de UPR, (h) Laminados de UPR/MPs Cu, (i) Laminados de UPR/MPs Cu@Ag.

9.6. Procedimiento de caracterización y detalles técnicos de los equipos

En esta sección se describe el procedimiento de caracterización de NPs Cu, NPs Cu@Ag, MPs Cu, MPs Cu@Ag, así como los compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag. También se detallan las características técnicas de los equipos e instrumentos de caracterización.

9.6.1. Espectroscopía UV-Vis

Se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S Vis (Figura 17.a) y celdas de cuarzo. Las NPs Cu y NPs Cu@Ag se conservaron en etanol 96 % (Figura 17.b), utilizando al etanol 96 % como blanco de reacción. Los espectros de absorción se trabajaron en el rango de 300 nm hasta 800 nm (Figura 17.c).

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales para la Innovación Tecnológica (LQCNMIT) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM).

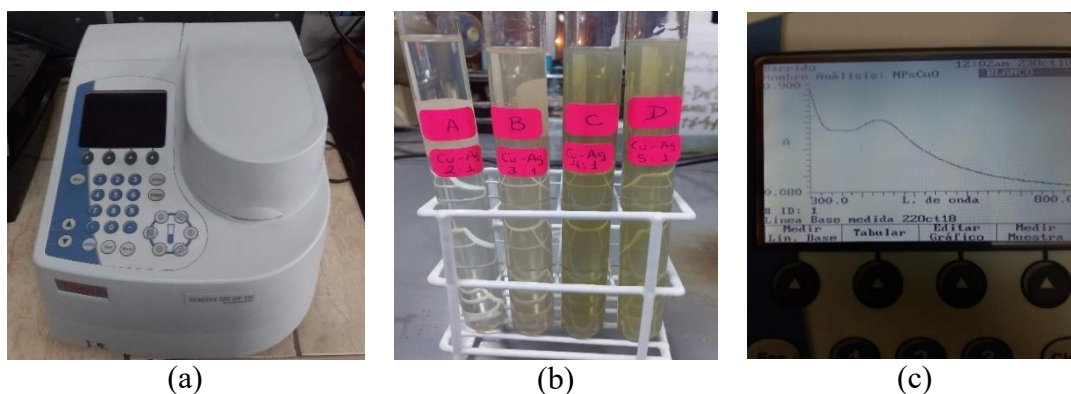


Figura 17. Análisis UV-Vis: (a) Espectrofotómetro UV-Vis, (b) NPs Cu@Ag en etanol 96% y (c) Espectro de absorción.

9.6.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para identificar las fases de cobre y cobre@plata se determinó los patrones de difracción. El equipo utilizado fue un Difractómetro de Rayos X, marca Bruker AXS, D4 Endeavor (Figura 18.a) del laboratorio BIZALAB.

Los materiales utilizados fueron: porta-muestras de Polimetilmetacrilato de 5 cm de diámetro externo, espátulas de metal y láminas porta-objetos de 1 cm x 7 cm (Figura 18.b). Las muestras en polvo totalmente secas se colocaron en las porta-muestras y con la lámina portaobjetos se comprimió por encima para que la muestra quede a la misma altura de la portamuestra. Luego se rotularon los portamuestras (Figura 18.c), se colocaron dentro del equipo y se realizó el análisis. Los barridos se corrieron desde 20° hasta 85° (grados sexagesimales).

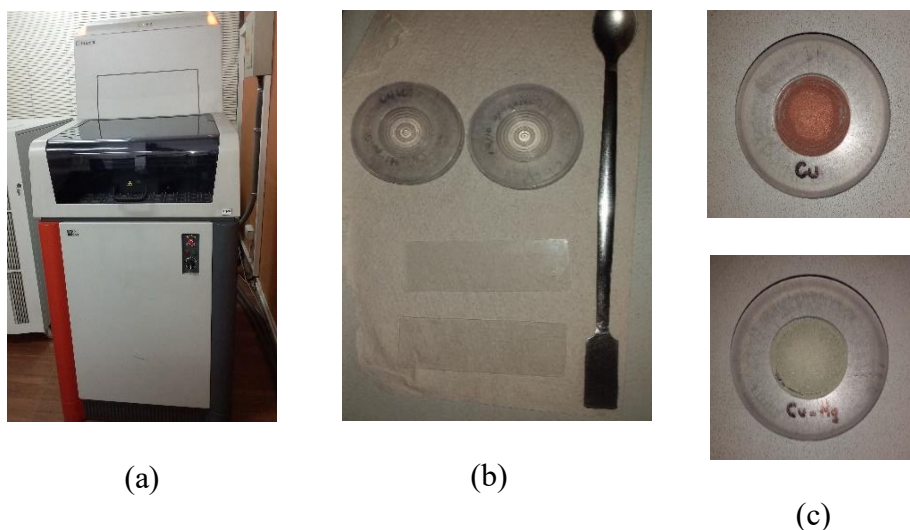


Figura 18. Análisis DRX: (a) Difractómetro de Rayos X, (b) Portamuestras, espátula y lámina porta-objetos y (c) Portamuestra conteniendo el polvo de MPs Cu y MPs Cu@Ag.

9.6.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis químico se realizó con un espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X, marca Amptek modelo X-123 que cuenta con un Analizador Multicanal Amptek, Tubo de Rayos X con Ánodo de Ag y fuente de voltaje Eclipse III Amptek con rango de evaluación de 0-30 KeV y de intensidad 15 μ A (Figura 19). El equipo se calibró empleando una probeta de Acero inoxidable (SS316). Los espectros de fluorescencia se observaron con el software DppMCA Versión 1.0.0.16 y el análisis de los datos espectrales se realizaron con el software PyMca versión 4.7.4.

Las muestras de MPs Cu y MPs Cu@Ag en polvo se analizaron directamente, los compósitos se prepararon como probetas circulares de 4 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor (Figura 19.b y c). Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales para la Innovación Tecnológica (LQCNMIT) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM).



Figura 19. Calibración con probeta de acero inoxidable.

9.6.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX)

Se utilizaron dos Microscopios Electrónicos de Barrido, uno fue de la marca TESCAN, Vega XMU del Laboratorio BIZALAB (Figura 20.a) y el otro fue de la marca PHENOM ProX del laboratorio LABTOP (Figura 20.b). El análisis elemental se realizó con espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDX).

Las muestras de MPs Cu y MPs Cu@Ag en polvo se analizaron directamente en el equipo (Figura 20.c). Específicamente para este análisis, los compósitos se prepararon en forma de probetas circulares de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, a medida del portamuestras (Figura 20.f), sin embargo, previamente al análisis, se pre-trataron mediante recubrimiento con grafito en una pequeña cámara (Figura 20.d-e).

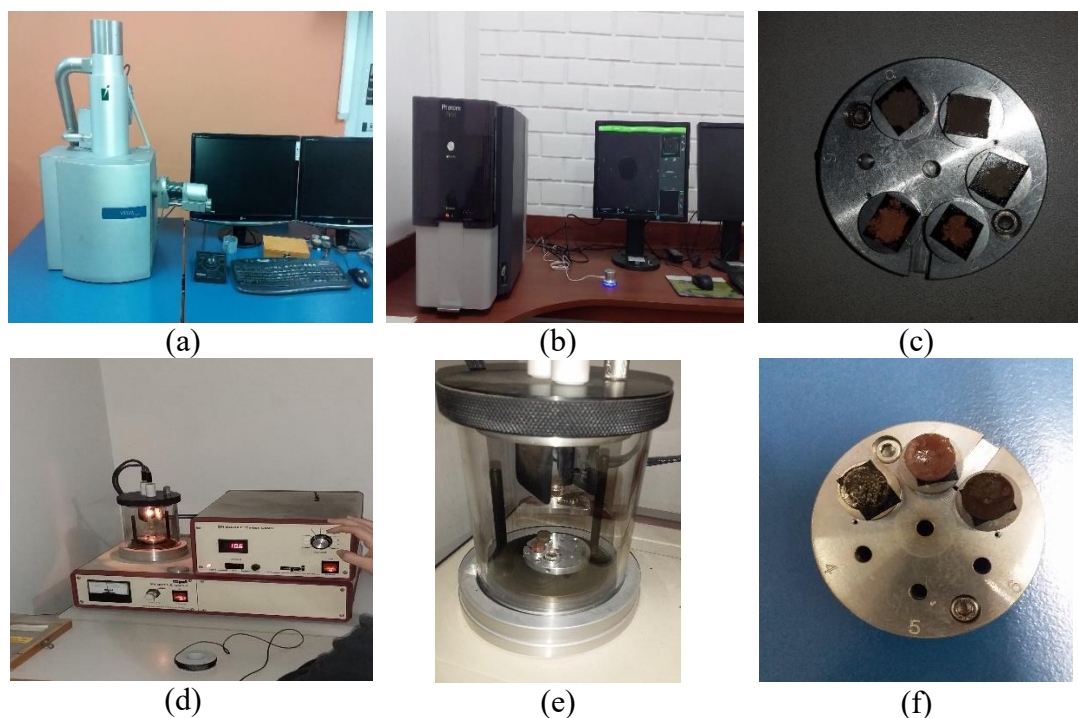


Figura 20. Análisis SEM: (a) Microscopio electrónico de barrido marca TESCAN, (b) Microscopio electrónico de barrido marca PHENOM, (c) MPs Cu y MPs Cu@Ag en el porta-muestra, (d) Equipo auxiliar para recubrimiento con grafito, (e) Cámara para recubrimiento con grafito, y (f) Probetas circulares de los compósitos en el porta-muestra.

9.6.5. Microscopía Raman Confocal 3D combinado con Microscopio de Fuerza Atómica (RAMAN-AFM)

El análisis espectral Raman se llevó a cabo con dos equipos. Uno de ellos es el Microscopio Raman Confocal 3D combinado con Fuerza Atómica (RAMAN-AFM), marca WITec, modelo Alpha 300 RA (Figura 21 a), este equipo incorpora las características de un microscopio Raman Confocal con la Microscopía de Fuerza Atómica de alta resolución. Ambas técnicas son controladas por un mismo software, permitiendo una correlación inmediata de los resultados y la superposición de imágenes de manera fácil y confiable (103). El otro equipo es el Microscopio Raman de gama alta, marca WITec, modelo Alpha 300 M (Figura 21 b).

Los compósitos se prepararon en forma de probetas circulares de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de altura. Los espectros se corrieron a tres longitudes de onda: 488 nm, 532 nm y 785 nm. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Micología y Biotecnología (LMB) de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM).



(a)



(b)

Figura 21. Microscopios Raman: (a) Confocal combinado con Microscopio de Fuerza Atómica, modelo 300 RA (103), (b) Microscopio Raman modelo 300 M.

9.6.6. Ensayo de actividad antibacteriana

Se realizó un pre-ensayo de la actividad antimicrobiana mediante la prueba de antibiosis (método de difusión en agar) para determinar el porcentaje de carga de MPs Cu y MPs Cu@Ag más idónea que se va a utilizar en la matriz.

Se usó el microorganismo modificado *Escherichia coli* BLEE, la cepa fue mantenida en Caldo Tripticasa de soya Marca BD a 37 °C por 24 horas. La prueba de antibiosis fue realizada en Agar Nutritivo Marca BD, al cual se hizo huecos de 0.5 cm de diámetro con un objeto estéril y redondo. El inóculo de los microorganismos de prueba fue preparado usando cultivos de 24 horas a una concentración de 0.5 de la escala de Macfarland.

Tabla 13. Número de células según la escala de Macfarland.

Nº	Nº Células
0.5	1.5×10^8

Cada suspensión bacteriana fue cargada en un hisopo estéril con el que se sembró por estriado por la totalidad de la superficie del agar. El estriado fue repetido dos veces más, rotando la placa aproximadamente 60° para asegurar una distribución uniforme del cultivo microbiano. Seguidamente se puso las muestras (probetas redondas de los compósitos) dentro de los huecos realizados sobre el agar estridado con cultivo bacteriano. Las placas fueron incubadas a 37 °C por 24 horas. Se usó el antibiotico Gentamicina (10ug) como control positivo. En la Figura 22 se exhiben algunos pasos del ensayo.

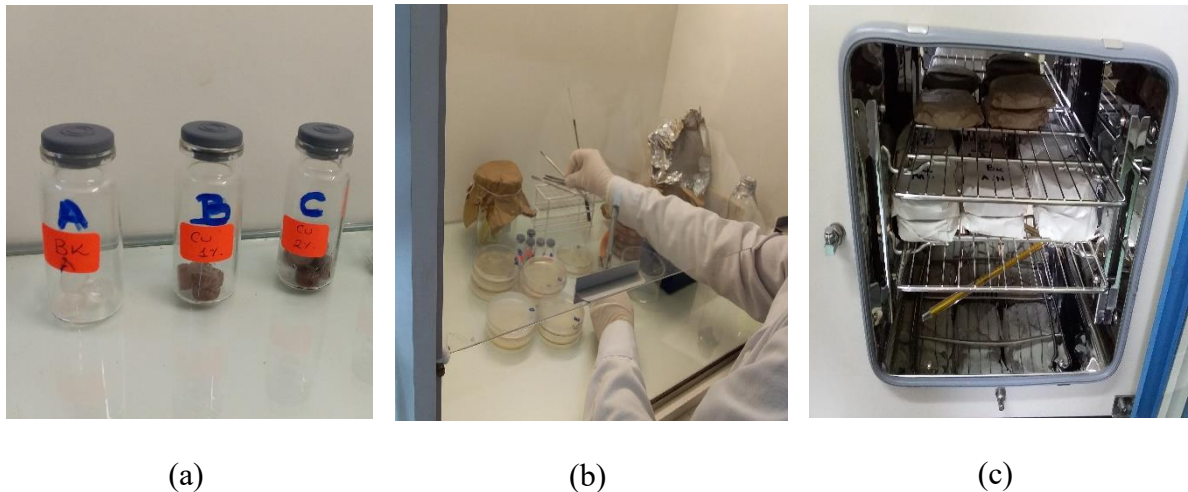


Figura 22. Prueba de antibiosis (a) Probetas de UPR y compósitos de UPR/MPs Cu al 1% y UPR/MPs Cu al 2%, (b) Estridado del cultivo orgánico sobre la superficie de agar en las muestras y (c) Incubación de las placas a 37 °C.

La cuantificación de la actividad antibacteriana se realizó bajo el procedimiento de la Norma *ISO 22196*, titulada “Plastics — Measurement of antibacterial activity on plastics Surfaces” empleando la cepa bacteriana *Escherichia Coli* (ATCC 8732). Los ensayos se realizaron en la Facultad de Biología de la UNMSM.

Para el ensayo específicamente se preparó tres probetas del blanco (resina) y tres probetas de cada compósito; se mantuvieron cerrados herméticamente para evitar cualquier contaminación. Las dimensiones de las probetas circulares fueron 50 mm de diámetro y 3 mm de altura. Los compósitos y el blanco se ensayaron en paralelo para poder compararlos adecuadamente tanto al inicio de la prueba como al final.

El procedimiento del ensayo según la norma ISO 22196 se resume de la siguiente forma:

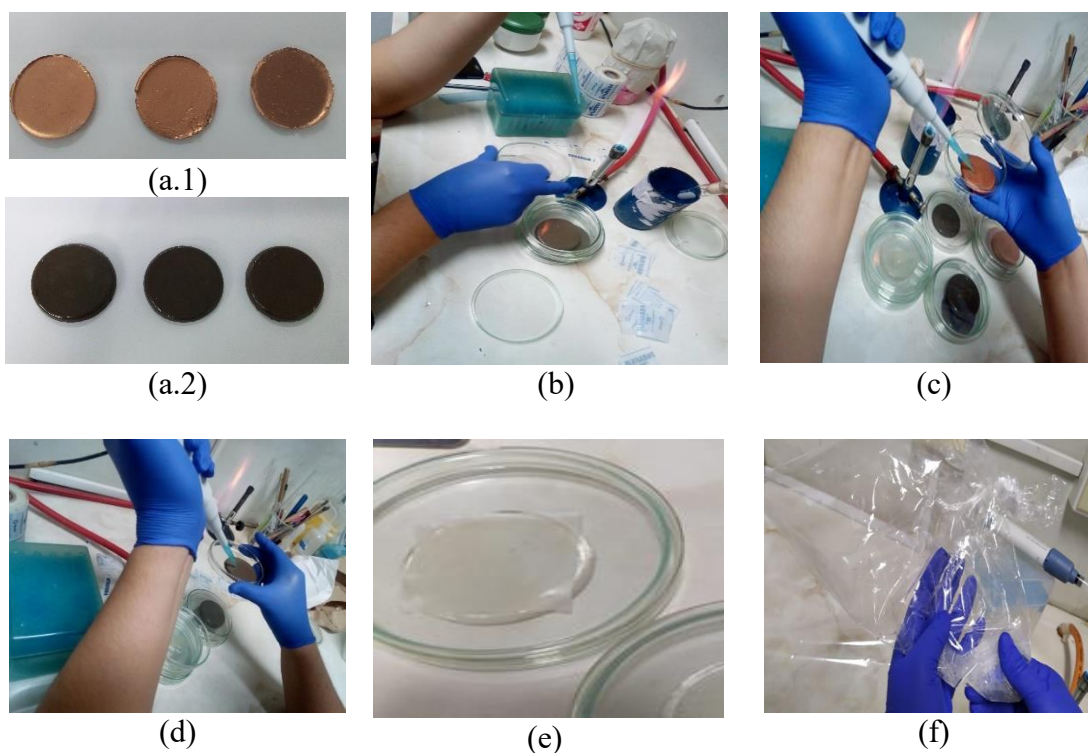
- Pre-cultivo de la cepa bacteriana.
- Esterilización de las muestras con etanol a 70 %.
- Inoculación del microorganismo, la concentración bacteriana se encuentra en el rango de $(2,5 - 10) \times 10^5$ células/mL. Se cubrió el inóculo con una película cuadrada de 40 mm \times 40 mm de área, se presionó suavemente la película hacia abajo para que el inóculo

se extiende hasta los bordes y se colocó la tapa a la Placa Petri. La película al cubrir el inóculo evita que se evapore y asegura un contacto cercano con la superficie antimicrobiana.

- Incubación de las probetas inoculadas a 35 °C y por 24 h en cámara húmeda, para evitar la desecación del inóculo.
- Lavado con agitación manual por tres veces las muestras con el caldo SCDLP alcanzando un total de 10 mL.
- Recuento de bacterias viables.

Las concentraciones microbianas se determinaron en “tiempo cero” por elución seguida de dilución y recubrimiento. Después de la incubación, se determinaron las concentraciones microbianas.

Algunos pasos del ensayo se evidencian en imágenes de la Figura 23.



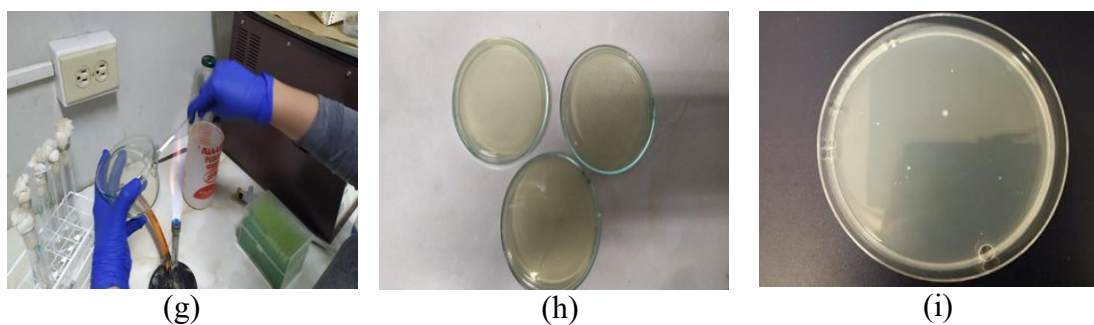


Figura 23. Análisis antibacteriano: (a.1) Probetas circulares de los compósitos de UPR/MPs Cu, (a.2) Probetas circulares de los compósitos UPR/MPs Cu@Ag. Inoculación del microorganismo sobre la superficie de: (b) Probeta de UPR, (c) Probetas de UPR/MPs Cu y (d) Probetas de UPR/MPs Cu@Ag. (e) Probeta del UPR inoculado y cubierto con una película de Parafilm, (f) Lavado y agitación manual con el caldo SCDLP, (g) Adición de bacterias viables de las diluciones SCDLP en solución salina fisiológica tamponada con fosfato en placas Petri, (h-i) Placas Petri con las bacterias y agar de recuento en placa.

9.6.7. Ensayo de tracción y elongación

El ensayo de tracción y elongación se realizó según la Norma **ASTM D-638** titulada “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”, tomando en cuenta las dimensiones de la probeta Tipo I. El equipamiento consistió en un Equipo de Tracción Universal ZWICK ROELL Z010 (Figura 24. g). Los ensayos se realizaron en el laboratorio LABICER de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Inicialmente, se prepararon laminados rectangulares de los compósitos con dimensiones de 7 cm de largo x 22 cm de ancho y 3 mm de espesor para posteriormente cortar las probetas (Figura 24. a-c). Las probetas Tipo I (según la norma ASTM D-638) se dibujaron con el software Corel Draw 2017, luego con una máquina cortadora de láser se realizaron los cortes (Figura 24. i) para obtener las probetas con las dimensiones específicas (Figura 24. d-f).

El procedimiento del ensayo se resume así: Se midió el espesor y ancho de las probetas, luego se acondicionaron el equipo de tracción y el software con los parámetros según la norma **ASTM D-638**, se colocaron los datos de la probeta en el software, se corrieron las muestras (Figura 24. h) y se registraron los resultados. Para este ensayo se entregaron 8 probetas de cada muestra,

de los cuales se reportan los resultados de 5 de ellos, rescatando los valores más cercanos entre ellos.



Figura 24. Ensayo de tracción: Laminados de (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu, (c) UPR/MPs Cu@Ag. Probetas cortadas de (d) UPR, (e) UPR/MPs Cu, (f) UPR/MPs Cu@Ag, (g) Equipo de Tracción Universal, (h) Ensayo con la muestra y (i) Corte de los laminados con máquina láser.

9.6.8. Ensayo de dureza Leeb (HL)

Se evaluó la dureza Leeb de los compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag frente a las probetas de resina de poliéster insaturado según la Norma *ASTM A-956*.

Se preparó probetas cilíndricas de dimensiones de 50 mm de diámetro con 2.5 mm de altura (Figura 25. a). La dureza se determinó con un durómetro portátil modelo TH160 (Figura 25. b). El procedimiento incluye: limpiar y desengrasar la superficie de las muestras con papel toalla, posicionar las muestras en una superficie estable sin perturbaciones, mantener el dispositivo de impacto por 15 segundos sobre las piezas y medir la dureza (Figura 25. c). Se realizó un total de 8 mediciones por muestra y en los resultados se reportan y promedian los valores más cercanos. Los ensayos se realizaron en la Facultad de Ing. Industrial de la UNMSM.

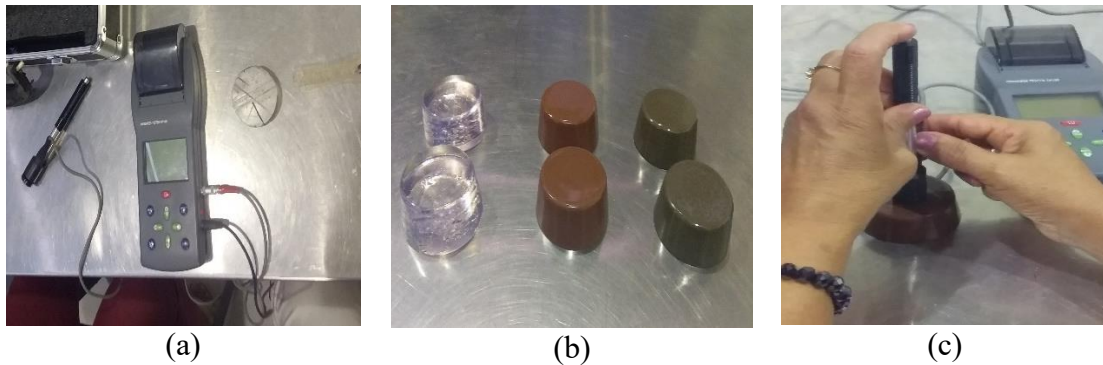


Figura 25. Ensayo de dureza: (a) Durómetro portátil, (b) Probetas de los compósitos y (c) Medición de la dureza de las muestras.

10. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

10.1. Síntesis de NPs/MPs Cu y Cu@Ag

10.1.1. Síntesis de NPs/MPs Cu y su relación con la mezcla binaria N-butanol / glicerina

Los volúmenes de N-butanol y glicerina calculados con las ecuaciones 4 y 11 (Anexo 1) y según las fracciones molares consideradas se indican en la Tabla 14.

Tabla 14. Volúmenes de N-butanol y glicerina en la mezcla binaria según fracciones molares.

Codificación	X_1 N-Butanol	X_2 Glicerina	$V_{\text{N-butanol}}$ (mL)	$V_{\text{glicerina}}$ (mL)	Resultados
$V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$					
Cu (A)	0.0	1.0	0.00	100.00	Si se obtuvo NPs/MPs Cu
Cu (B)	0.3	0.7	34.97	65.03	
Cu (C)	0.4	0.6	45.55	54.45	
Cu (D)	0.5	0.5	55.65	44.36	
Cu (E)	1.0	0.0	100.00	0.00	No se obtuvo NPs/MPs Cu

Se consideraron dichas fracciones molares porque se deduce que los volúmenes de N-butanol y glicerina como medio de disolución, deben ser cercanas, ya que de esta forma los solventes generarían un efecto sinérgico de capacidad estabilizante del N-butanol y poder reductor de la glicerina. Con las 4 primeras fracciones molares que se indican en la Tabla 14 si se logró sintetizó NPs Cu y MPs Cu mientras que cuando se trabajó con la fracción molar de N-butanol : glicerina a 1:0 no se logró sintetizar por la ausencia de la glicerina, confirmando que el N-butanol no posee la suficiente capacidad para reducir los iones de Cu^{2+} hasta Cu^0 .

El efecto de uno de los solventes no debe predominar sobre el otro, porque podría generarse dos defectos, por ejemplo, si el sistema tuviera demasiado N-butanol la mezcla binaria no podría calentarse a temperaturas más altas del punto de ebullición del N-butanol (117.7 °C)

limitando de esta manera la capacidad reductora de la glicerina que se manifiesta entre 110 °C – 270 °C. En cambio, si el sistema tuviera demasiada glicerina la alta viscosidad de la mezcla debido a la glicerina, limitaría la migración de los iones Cu^{+2} para su reducción hasta Cu^0 , además de la evaporación del N-butanol. (Anexo 2).

10.1.2. Síntesis de NPs/MPs Cu@Ag

Se logró sintetizar NPs/MPs Cu@Ag con las 3 relaciones molares de Cu:Ag indicadas en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados de síntesis de NPs/MPs Cu@Ag

Codificación	Relación molar de Cu:Ag	Resultados
Cu@Ag (A)	1:1	Si se obtuvieron NPs/MPs Cu@Ag
Cu @Ag (B)	2:1	
Cu @Ag (C)	3:1	

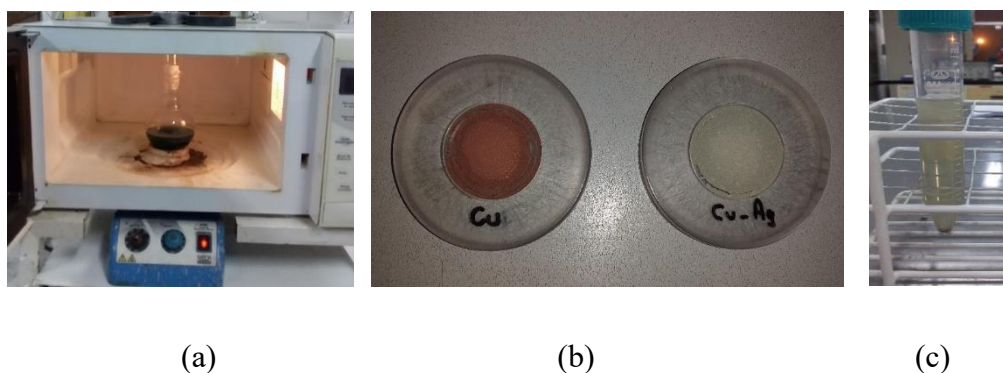


Figura 26. Resultados de síntesis de NPs/MPs Cu y Cu@Ag: (a) Solución de Cu^{1+} , (b) MPs Cu y MPs Cu@Ag y (c) NPs Cu@Ag.

10.2. Nanopartículas, micropartículas de Cu y Cu@Ag

10.2.1. Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 27 se exponen los espectros de absorción UV-Vis normalizados de las NPs Cu (codificadas como A, B, C y D). La normalización de los espectros se llevó a cabo con el software Origin 2018. Las bandas de RPS (Resonancia del plasmón superficial) de NPs Cu (A) se localizan a 600 nm, de NPs Cu (B) a 589 nm, de NPs Cu (C) a 596 nm y de NPs Cu (D) a 592 nm. El espectro de las NPs Cu (C) presenta una banda de RPS más aguda y atenuada porque dichas NPs son más estables y están mejor dispersas según la información reportada por Dang-bao (104), debido a las proporciones de la mezcla binaria utilizada en la ruta sintética y la presencia de Monoestearato de glicerol. De manera indirecta, se demuestra que el N-butanol previene la oxidación de las nanopartículas porque no se observa una banda máxima a 490 nm perteneciente a nanopartículas de óxido de cobre (NPs Cu₂O).

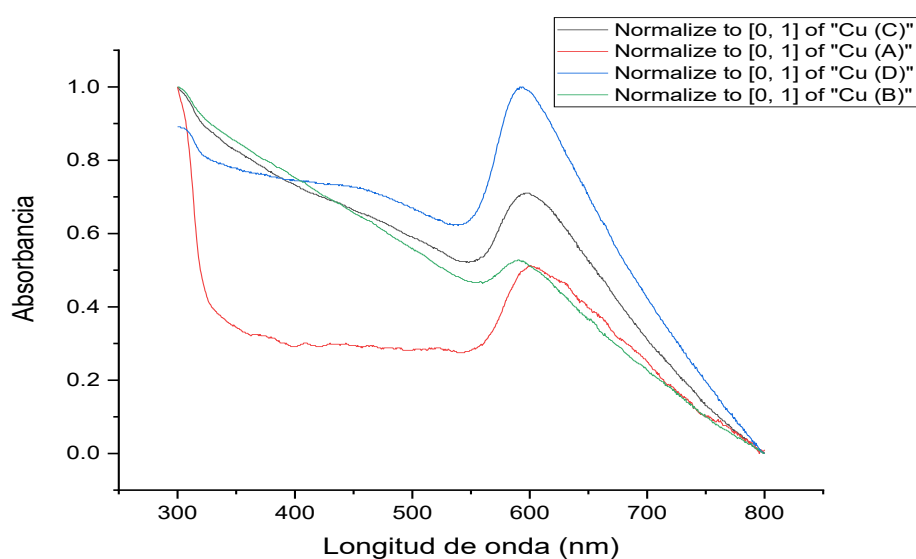


Figura 27. Espectros de absorción UV-Vis de NPs Cu sintetizadas con N-butanol:glicerina : A) 0:1, B) 0.3:0.7, C) 0.4:0.6 y D) 0.5:0.5.

Según Sakthisabarimoorthi (70), la banda RPS de NPs tipo core@shell está representado por la banda RPS del metal de cubierta, ya que la resonancia se produce en la superficie de las NPs metálicas. En la Figura 28, se representan los espectros de absorción normalizados de las NPs

Cu@Ag, las bandas RPS de las NPs Cu@Ag de proporción 1:1 se localiza a 406 nm, de 2:1 a 421 nm y el de 3:1 a 422 nm. Las bandas RPS de las NPs Cu@Ag de 1:1 y 2:1 son muy similares a la banda RPS de NPs Ag, indicando que la deposición de la capa de plata tiene un grosor suficientemente grande como para impedir la interacción de la radiación con la superficie de cobre, en cambio la banda RPS de Cu:Ag 3:1 tiene un hombro desplazado hacia longitudes de ondas más largas, deduciendo que hay NPs Cu que no han sido recubiertas completamente con la cubierta de plata. La banda RPS de Cu:Ag de 2:1 es más aguda y está mejor definida que se debe a la proporción molar. Además, se puede descartar la suposición de la formación de nanopartículas de óxido de plata (NPs Ag₂O) ya que las bandas tienden a ensancharse y a desplazarse hacia longitudes de onda más largas (hacia el rojo), lo cual no sucedió.

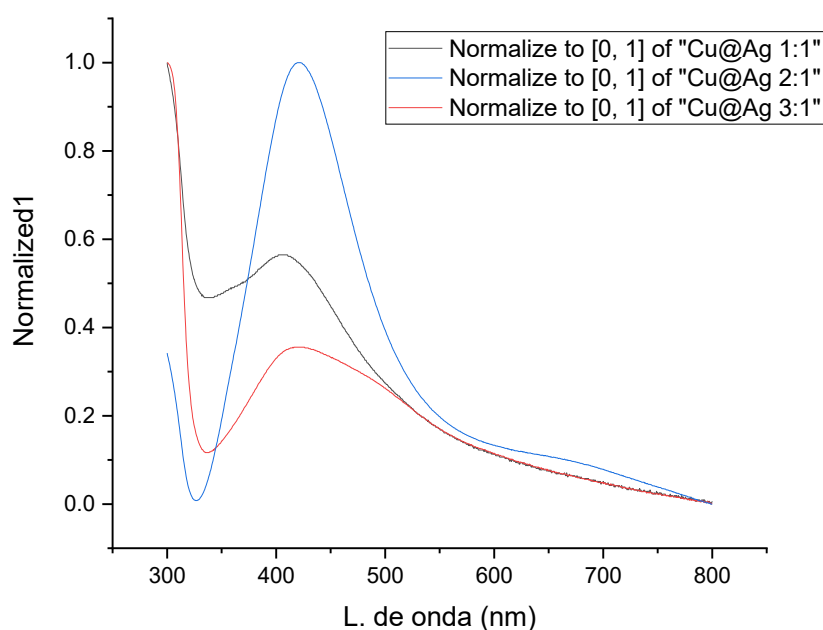


Figura 28. Espectros UV-Vis de NPs de Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

10.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases de las muestras se llevó a cabo por DRX, usando la radiación de Cu Ka1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a través del software Match 3. En la Figura 29, se muestra el difractograma de las MPs Cu, los picos de difracción característicos del cobre se localizan a 43.30° , 50.44° y 74.11° que corresponden a los planos de difracción (111), (200) y (220) respectivamente, confirmando así la estructura cubica centrada en las caras del cobre. No se detectan picos de óxido de cobre (Cu_2O y CuO), por lo que se comprueba que se obtuvo exitosamente MPs Cu de alta pureza.

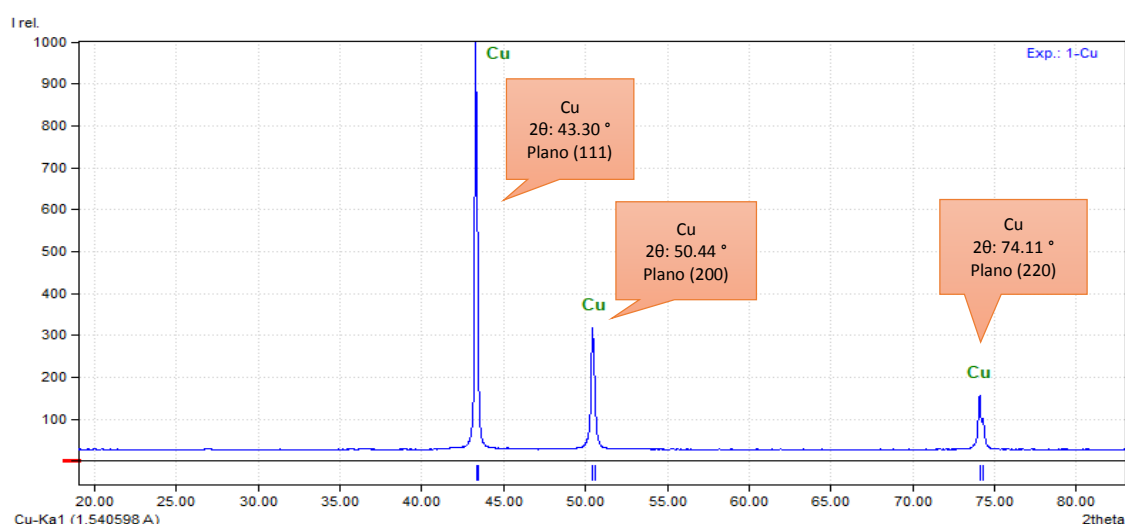


Figura 29. Difractograma de Rayos X de las MPs Cu.

En la Figura 30, se presenta los difractogramas de MPs Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1), con los picos de difracción característicos de las fases de cobre y plata. Los picos situados aproximadamente a 43.64° , 50.80° y 74.42° que corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, confirman la estructura cubica centrada en las caras del cobre. Los picos localizados aproximadamente a 38.45° , 44.48° , 64.69° , 77.62° y 81.83° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, también confirman la estructura cubica centrada en las caras de la fase plata. Se percibe la formación de la fase de Cu_2O en el

patrón DRX de Cu:Ag (1:1) cuyo pico se ubica a aprox. 38° y que corresponde al plano (111). En los demás difractogramas de MPs Cu@Ag no se observa picos de óxidos ni de otros elementos, por lo que se puede afirmar que la pureza de las MPs Cu@Ag es buena. La intensidad de los picos de cobre crecen de acuerdo al incremento de cobre en la relación molar de Cu:Ag 1:1, 2:1, 3:1, sin embargo se observa en los tres patrones resaltan más los picos de la plata sobre los picos de cobre, debido que la plata se encuentra recubriendo la superficie del núcleo de cobre, confirmando así la formación de estructura core@shell. No se detectaron picos de difracción de la aleación, por lo que se confirma la formación de micropartículas bimetalicas de core@shell. Estos resultados se confirman con la información reportada por los autores Jin y col. (105).

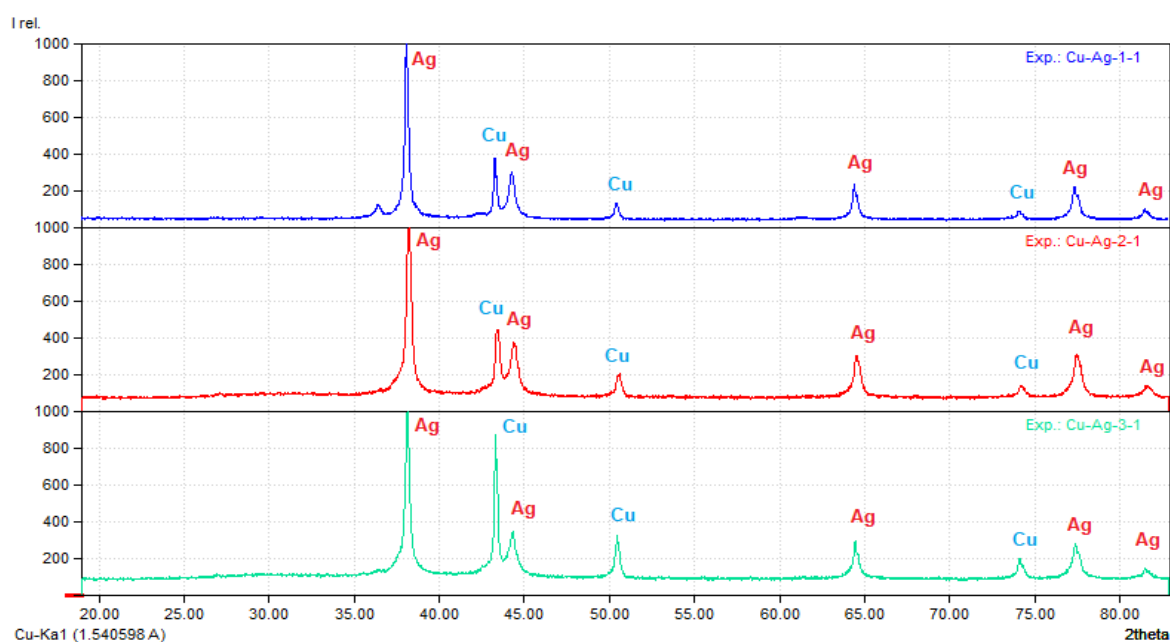
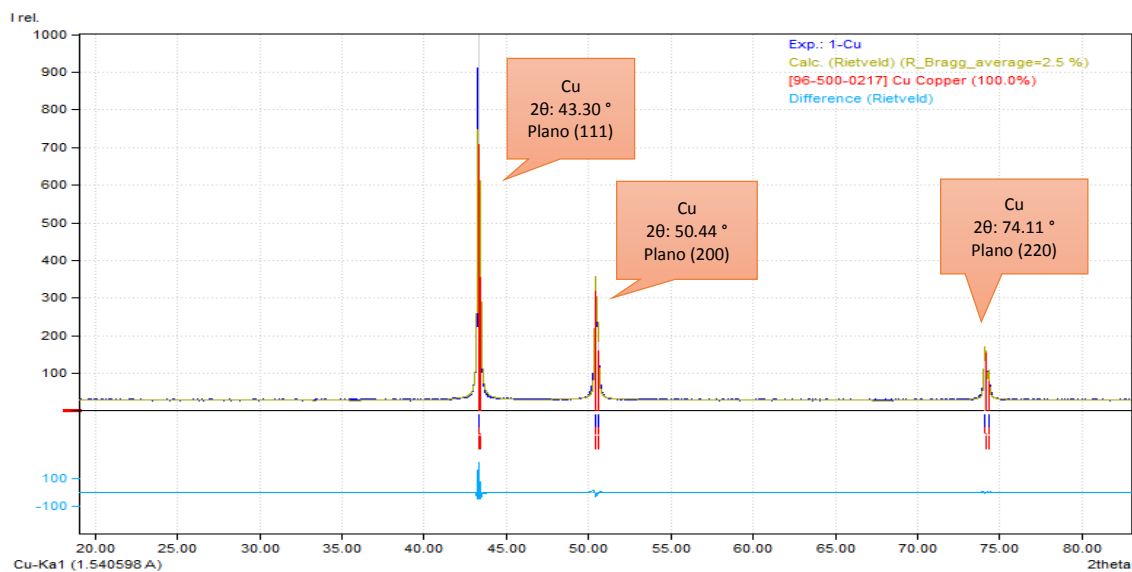


Figura 30. Difractogramas de Rayos X de las MPs Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

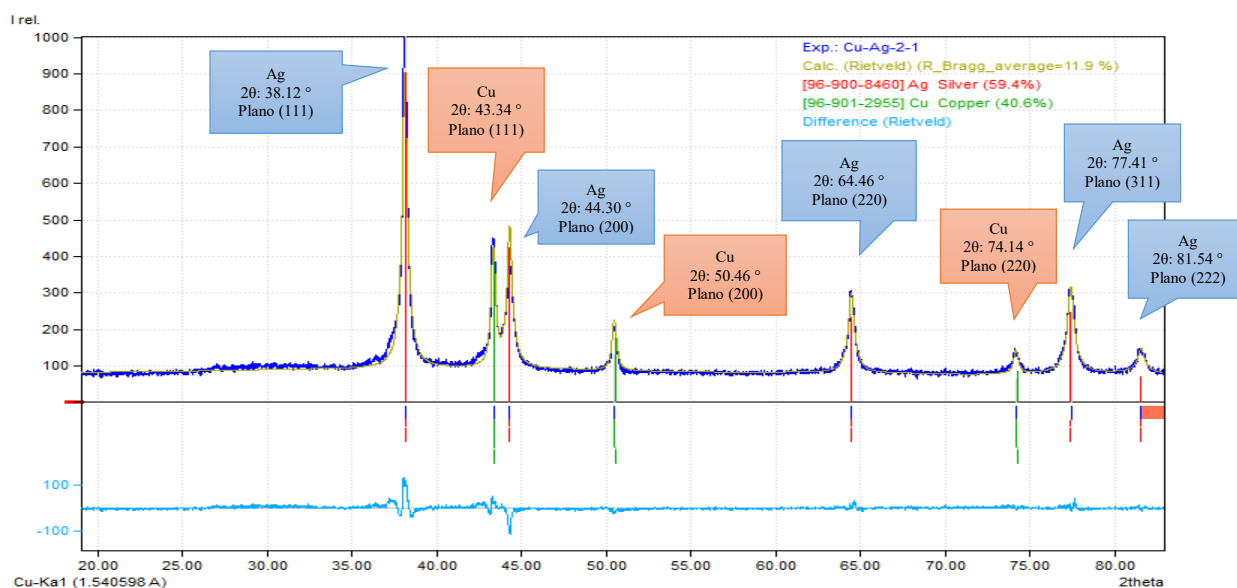
- **Refinamiento Rietveld y estimación del tamaño promedio de cristalito**

La cuantificación en porcentaje en peso de las fases de cobre y plata en las muestras se hallaron mediante el refinamiento Rietveld aplicando el software Match 3. El tamaño promedio de los cristalitos se estimó con la herramienta “Crystallite size estimation” del mismo software y mediante la Ecuación de Scherrer. Se importó el perfil de un estándar instrumental de LaB6 (hexaboruro de lantano) que el mismo software lo proporcionaba, para separar la contribución del instrumento al ensanchamiento de picos (FWHM) de la contribución real de la muestra y de esa manera se estima el tamaño de cristalito.

En la Figura 31 se evidencian los difractogramas ajustados con refinamiento Rietveld de MPs Cu (C) y MPs Cu@Ag (2:1), los resultados se extrajeron de los reportes y se ordenaron en las tablas siguientes. Los difractogramas de las MPs Cu@Ag (1:1) y (3:1) se encuentran en el Anexo 3.



(a)



(b)

Figura 31. Difractogramas de rayos X con refinamiento Rietveld de (a) MPs Cu (C) y (b) MPs Cu@Ag (2:1).

En las Tablas 16 y 17, se indican algunos datos como el número de entrada del patrón de difracción que se utilizó para el ajuste, la figura de mérito FoM (orden de mérito del patrón de ajuste), el sistema cristalino, la celda unitaria y la referencia bibliográfica considerada por el software.

Tabla 16. Parámetros y datos hallados con el refinamiento de Rietveld del difractograma de MPs Cu con el software Match 3.

Muestra	Numero de entrada	Figura de mérito (FoM)	Sistema cristalino	Celda unitaria	Referencia
Cu (A)	96-500-0217	0.932803	cúbico	3.6150 Å	Swanson H E, Tatge E, "Standard X-ray diffraction powder patterns", National Bureau of Standards (U.S.), Circular 359, 1-1 (1953)
Cu (B)	96-900-8469	0.931733	cúbico	3.6150 Å	Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New YorkCubic closest packed, ccp, structure", Crystal Structures 1, 7-83 (1963)

Cu (C)	96-901-3015	0.916890	cúbico	3.6130 Å	Suh I.-K., Ohta H., Waseda Y., "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction Locality: synthetic Sample: at T = 293 K", Journal of Materials Science 23, 757-760 (1988)
Cu (D)	96-901-2955	0.902430	cúbico	3.6077 Å	Owen E. A., Yates E. L., "Precision measurements of crystal parameters Locality: synthetic Sample: at T = 18 C Note: lattice parameter is mean value of 2 radiation types", Philosophical Magazine 15, 472-488 (1933)

Tabla 17. Parámetros y datos hallados con el refinamiento de Rietveld del difractograma de MPs Cu@Ag con el software Match 3.

Muestras	Fases	Número de entrada	Figura de mérito (FoM)	Celda unitaria	Referencia
Cu@Ag (1:1)	Cu	96-710-1265	0.884480*	a= 3.6170 Å	Simon Clarke, Oliver J. Rutt, Gareth R. Williams, "Reversible lithium insertion and copper extrusion in layered oxysulfides", Chemical Communications 27 (2006)
	Ag	96-900-8460	0.906309*	a= 4.0862 Å	Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Cubic closest packed, ccp, structure", Crystal Structures 1, 7-83 (1963)
Cu@Ag (2:1)	Cu	96-901-2955	0.883219*	a= 3.6077 Å	Owen E. A., Yates E. L., "Precision measurements of crystal parameters Locality: synthetic Sample: at T = 18 C Note: lattice parameter is mean value of 2 radiation types", Philosophical Magazine 15, 472-488 (1933)

Cu@Ag (3:1)	Ag	96-900-8460	0.970254*	a= 4.0862 Å	Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New YorkCubic closest packed, ccp, structure", Crystal Structures 1, 7-83 (1963)
	Cu	96-710-1270	0.917934*	a= 3.6145 Å	Simon Clarke, Oliver J. Rutt, Gareth R. Williams, "Reversible lithium insertion and copper extrusion inlayered oxysulfides", Chemical Communications 27 (2006)
	Ag	96-900-8460	0.950256*	a= 4.0862 Å	Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New YorkCubic closest packed, ccp, structure", Crystal Structures 1, 7-83 (1963)

El ajuste del refinamiento del patrón de difracción cuya entrada es 96-500-0217 con respecto al difractograma de MPs Cu (C) proporciono un valor de FoM= 0.916890 mientras que para las MPs Cu@Ag (2:1) proporciono un FoM=0.883219 ajustada a la entrada de cobre: 96-710-1265 y FoM=0.970254 ajustada con la entrada de plata 96-900-8460.

En la Tabla 18, se indican los porcentajes en peso de la fase de cobre y los diámetros promedios de los cristalitos estimados, para las MPs Cu (A) el tamaño es 153.4 nm, para MPs Cu (B) el tamaño es 165.78 nm, para MPs Cu (C) el tamaño es 103.32 nm y para MPs Cu (D) el tamaño es 133.58 nm. Las MPs Cu (C) presentaron menor tamaño de cristalito debido a la fracción molar de la mezcla binaria utilizada en la síntesis. Con estos resultados se confirma el tamaño nanométrico de los cristalitos y la alta pureza de las partículas de cobre sintetizadas, puesto que no se detectaron presencias significativas de otras fases.

Tabla 18. Datos extraídos del reporte de resultados sobre el tratamiento del difractograma de MPs Cu con el software Match 3.

Muestra	W %	Posición de los picos de difracción: 2θ (°)	Factor R (Bragg)	Chi ² reducido	Tamaño de cristalito (nm)
Cu (A)	100	43.31	2.5	25	153.4
		50.44			
		50.58			
		74.10			
		74.30			
Cu (B)	100	43.31	2.9	25.3	165.78
		50.44			
		50.58			
		74.10			
		74.30			
Cu (C)	100	42.31	3.8	34.5	103.32
		43.41			
		50.45			
		50.57			
		74.10			
Cu (D)	100	74.31	2.7	29.8	133.58
		42.32			
		43.43			
		50.46			
		50.57			
		74.13			
		74.30			

De igual manera, en la Tabla 19, se resumen los porcentajes en peso de las fases de cobre y plata, se puede observar que para las proporciones molares de Cu:Ag (1:1) y (2:1), la plata se encuentra en mayor proporción respecto al cobre debido a que se encuentra recubriendo la superficie del núcleo de cobre y que por ello la cantidad de plata es suficiente para el recubrimiento. Sin embargo, para la proporción de Cu:Ag (3:1) el cobre está en mayor proporción que la plata, entendiéndose que la cantidad mayoritariamente de núcleos de cobre superan la cantidad de plata añadida para formar un recubrimiento completo. El tamaño promedio del cristalito para Cu@Ag (1:1) el tamaño es 32.44 nm, para Cu@Ag (2:1) el tamaño es 26.72 nm y para Cu@Ag (3:1) es 34.49 nm. A partir de estos resultados se confirma el tamaño nanométrico de los cristalitos de Cu@Ag, así como la ausencia de impurezas a gran escala. El tamaño de los cristalitos de MPs Cu@Ag es más pequeño que de las MPs Cu, así

como el tamaño de partículas (se verá en el análisis SEM), esto se debe a que las MPs Cu@Ag se sometieron a ultrasonido en la última etapa de la síntesis.

Tabla 19. Datos extraídos del reporte de resultados sobre el tratamiento del difractograma de las MPs Cu@Ag con el software Match 3.

Muestras	Fases	W %	Posición de los picos de difracción: 2θ (°)	Factor R (Bragg)	Chi ² reducido	Tamaño de cristalito (nm)
Cu@Ag (1:1)	Cu	37.8	43.32	14.2	9.8	32.44
			50.46			
			74.12			
	Ag	62.2	38.12			
			44.29			
			64.44			
			77.39			
			81.51			
Cu@Ag (2:1)	Cu	40.6	43.34	11.9	3.9	26.72
			50.46			
			74.14			
	Ag	59.4	38.12			
			44.30			
			64.46			
			77.41			
			81.54			
Cu@Ag (3:1)	Cu	55.6	43.32	13.3	5.3	34.49
			50.45			
			74.13			
	Ag	44.4	38.11			
			44.29			
			64.46			
			77.40			
			81.52			

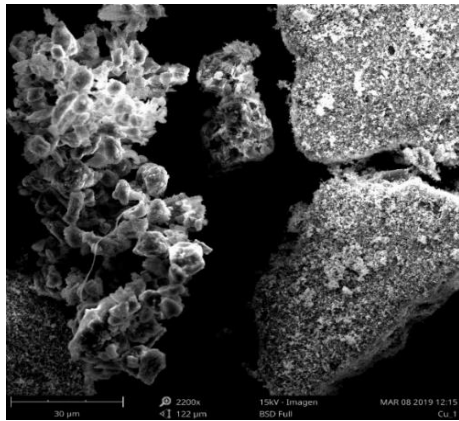
10.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología y la distribución de tamaño de micropartículas se estudiaron mediante el análisis SEM.

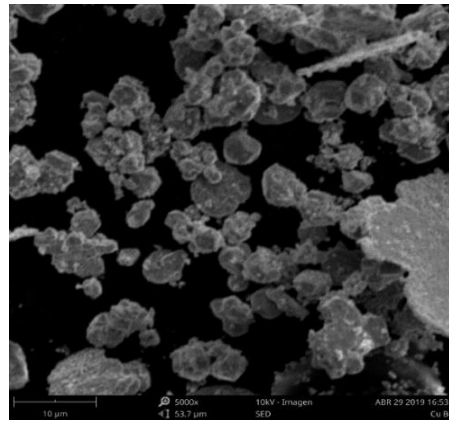
- **Morfología de las micropartículas**

Las formas de las MPs Cu dependieron de las fracciones molares de los solventes que se utilizaron durante la síntesis. Es así que, cuando el medio de disolución estuvo compuesto solo por glicerina se produjo un conglomerado de MPs Cu (Figura 32a), debido a la ausencia de la acción dispersante del N-butanol y lubricante de Monoestearato de glicerol, por ello no se pudo determinar el tamaño promedio de las partículas. Con las fracciones molares 0.3 : 0.7 de N-butanol : glicerina en presencia de Monoestearato de glicerol, las micropartículas son amorfas y están ligeramente aglomeradas (Figura 32b), sin embargo, en ciertas zonas las micropartículas se encuentran un poco más dispersas que el caso anterior.

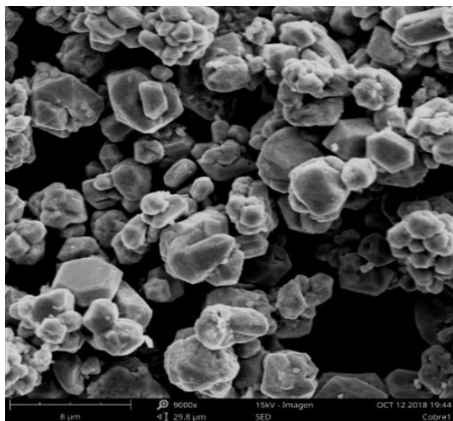
Lo contrario sucedió cuando se trabajó con las fracciones molares de 0.4 : 0.6 de N-butanol: glicerina, se obtuvieron MPs Cu muy bien definidas de forma hexagonal e icosaédrica (Figura 32c). Con las fracciones molares de 0.5 : 0.5 de N-butanol: glicerina las MPs Cu son ligeramente amorfas, en ciertas zonas se observan aglomeraciones (Figura 32d) debido a las cantidades utilizadas similares de glicerina y N-butanol, donde el efecto dispersante resulta insuficiente frente al poder reductor, ya que el cobre se reduce más rápido sin que pueda dispersarse resultando micropartículas aglomeradas y/o amorfas. Por último, cuando el medio de disolución es solo N-butanol sin glicerina, los Cu^{2+} se redujeron hasta Cu^{1+} y no hasta Cu^0 , confirmando que el N-butanol posee un débil poder reductor en comparación con la glicerina. En base a lo mencionado, se confirma que, con la mezcla binaria, el efecto reductor se ve incrementado por la presencia de N-butanol en comparación de la síntesis solo con glicerina.



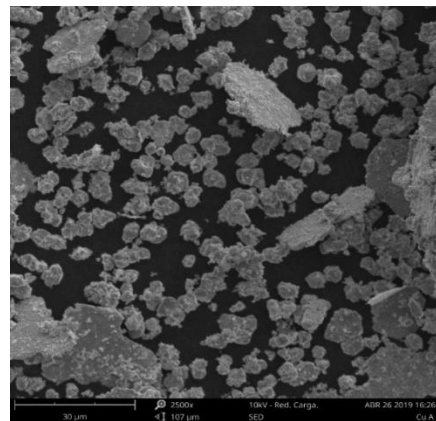
(a)



(b)



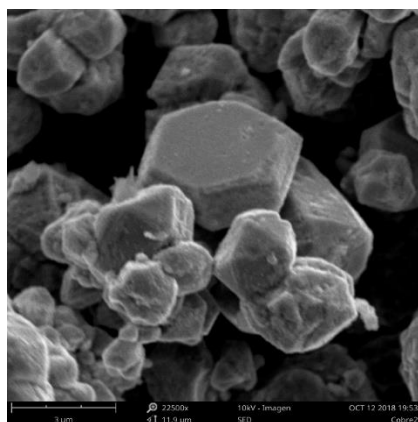
(c)



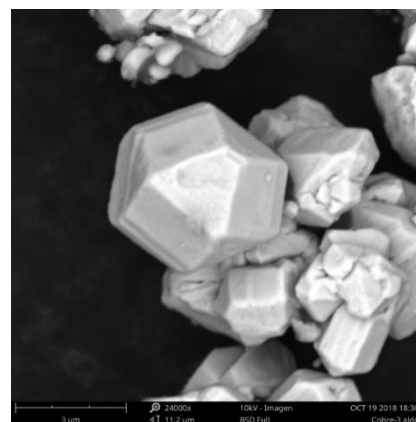
(d)

Figura 32. Imágenes SEM de las MPs Cu según las fracciones molares de N-butanol: glicerina (a) 1:0, (b) 0.3:0.7, (c) 0.4:0.6 y (d) 0.5:0.5.

En la Figura 33, se observan imágenes SEM ampliadas de las MPs Cu de forma hexagonal (Figura 33a) e icosaédrica (Figura 33b), sintetizadas con N-butanol: glicerina a 0.4:0.6.



(a)



(b)

Figura 33. Imágenes SEM de las MPs Cu (a) Hexagonales e (b) icosaédricas.

En la Figura 34, se exponen las imágenes SEM de las MPs Cu@Ag con relación molar 1:1, 2:1 y 3:1. La morfología de las partículas es dendrítica y se observa algunas aglomeraciones de partículas más pequeñas.

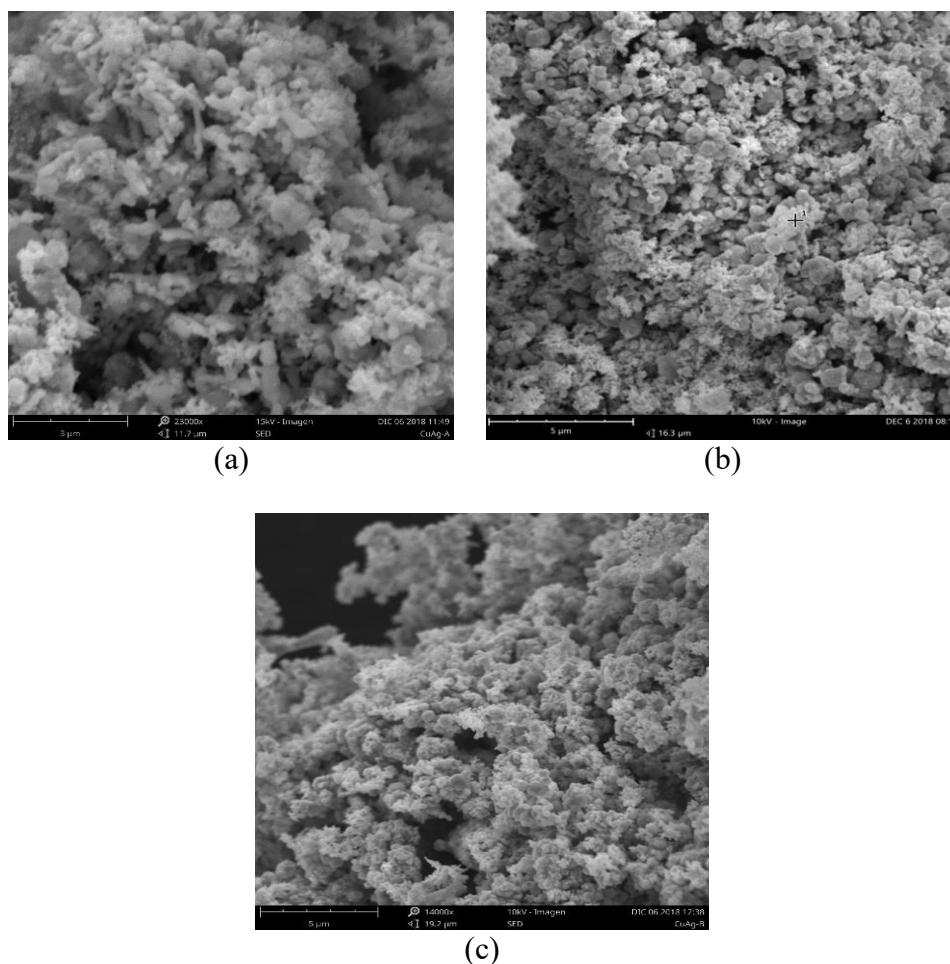


Figura 34. Imágenes SEM de las MPs Cu@Ag (a) 1:1, (b) 2:1 y (c) 3:1.

- **Tamaño de micropartículas**

Los tamaños promedios de micropartículas se estimaron mediante los *softwares Image J y Origin Pro 2018*, el primero permitió una comparación entre la escala de la imagen SEM y el tamaño de cada micropartícula, mientras que el segundo, el gráfico del histograma que se ajusta a una función Gaussiana, generando parámetros. El parámetro X_c representa el tamaño promedio de la población de micropartículas que fueron consideradas.

La Figura 35 muestra las imágenes SEM de las MPs Cu (C), la Figura 36 representa el histograma de la distribución de diámetros medidos de una población de 121 micropartículas y su ajuste con la función Gaussiana, así como la Tabla 20 proporciona los parámetros hallados.

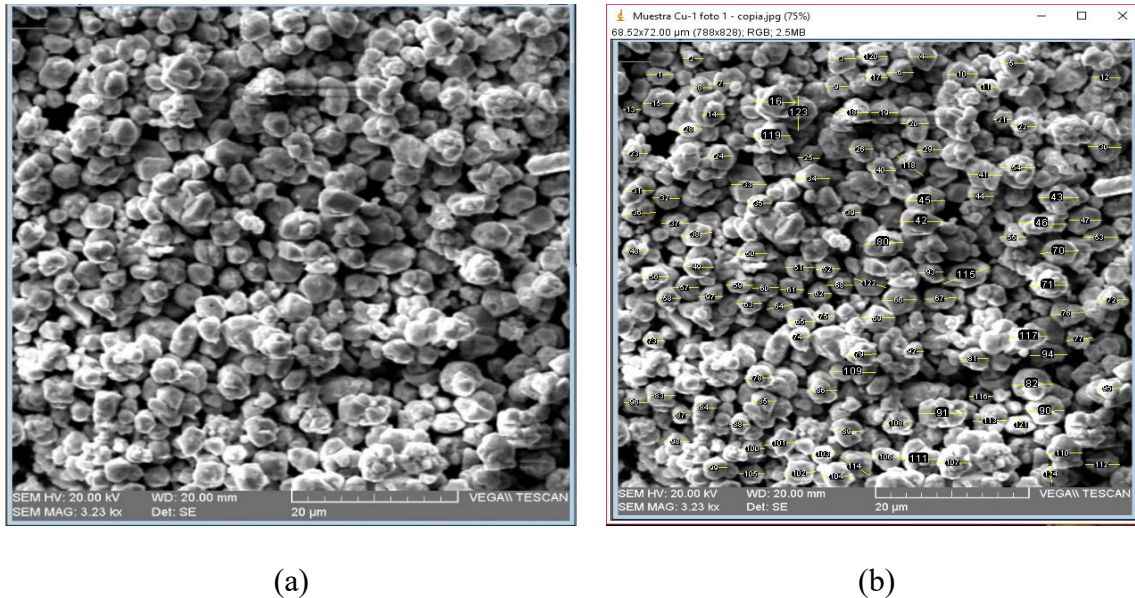


Figura 35. Imágenes SEM de las MPs Cu (C): (a) Imagen SEM y (b) Numeración de las micropartículas consideradas.

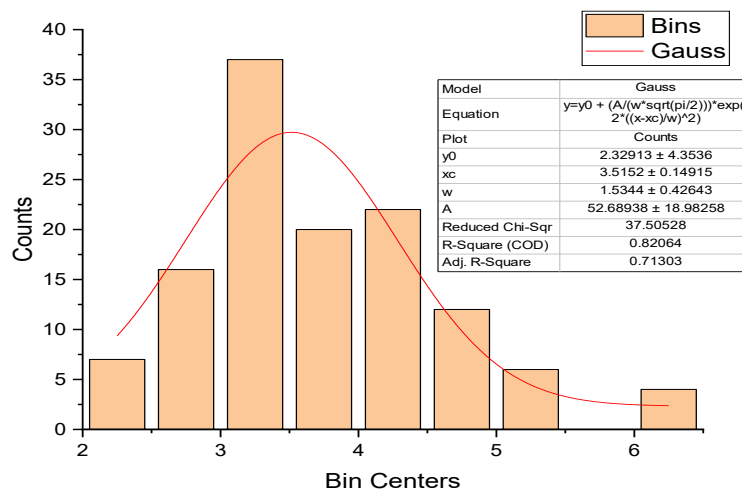


Figura 36. Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu (C) ajustada a la función Gaussiana.

Tabla 20. Parámetros calculados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu (C).

Parámetros	Resultados
Yo	2.32913 ± 4.3536
Xc	3.5152 ± 0.14915
W	1.5344 ± 0.42643
A	52.68938 ± 18.98258
FWHM	1.80661
Chi ²	37.50528
R ²	0.71303

De igual manera, se obtuvieron los diámetros promedios de las MPs Cu (B) y (D). La Tabla 21, resume las fracciones molares de la mezcla binaria consideradas, así como las morfologías y los tamaños promedios de las MPs Cu. Se observa que de todas las fracciones molares de los solventes, la más idónea fue la de N-butanol:glicerina 0.4:0.6 porque permite generar micropartículas dispersas con formas definidas (hexagonal e icosaédrica) de 3.52 μm de tamaño promedio.

Tabla 21. Resumen de fracciones molares de la mezcla binaria, forma y tamaño promedio de las MPs Cu.

Ítem	X ₁ Butanol	X ₂ Glicerina	Morfología	Tamaño promedio (μm)
A	0.0	1.0	Conglomerado	No se puede determinar
B	0.3	0.7	Amorfas dispersas	4.42
C	0.4	0.6	Hexagonales e icosaédricas.	3.52
D	0.5	0.5	Ligeramente amorfas	3.65
E	1.0	0.0	No se puede determinar	No se puede determinar

Para el caso de las MPs Cu@Ag también se procedió de igual forma que las MPs Cu. La Figura 37, muestra las imágenes SEM de las MPs Cu@Ag (2:1), la Figura 38 representa el histograma de distribución de los diámetros de una población de 51 micropartículas (las más formadas y dispersas), ajustada con la función Gaussiana y la Tabla 22 proporciona los parámetros obtenidos.

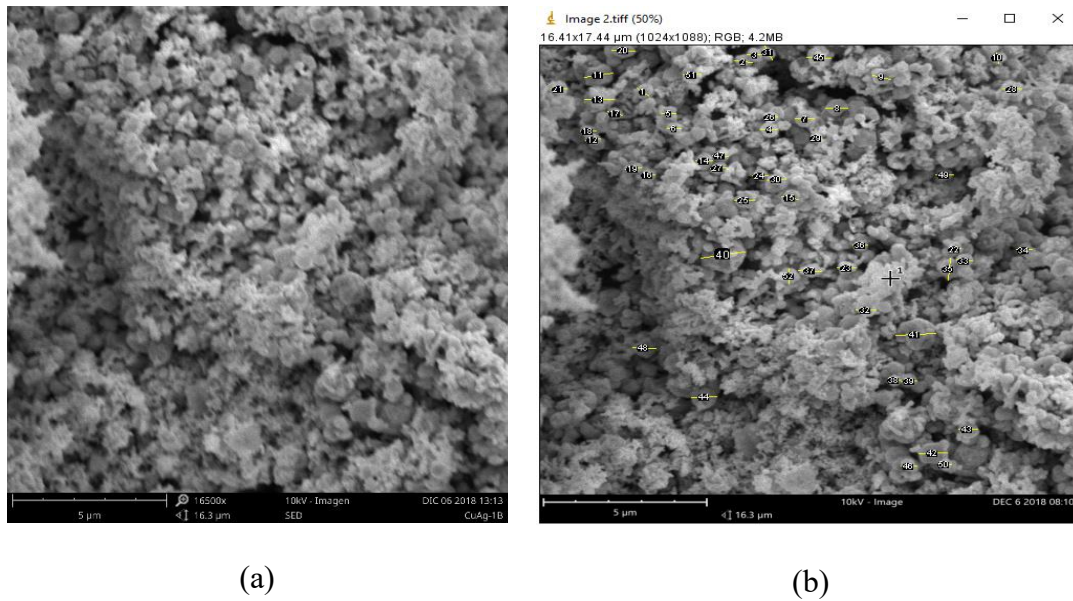


Figura 37. Análisis de tamaños de MPs Cu@Ag (2:1): (a) Imagen SEM y (b) Numeración de las micropartículas consideradas.

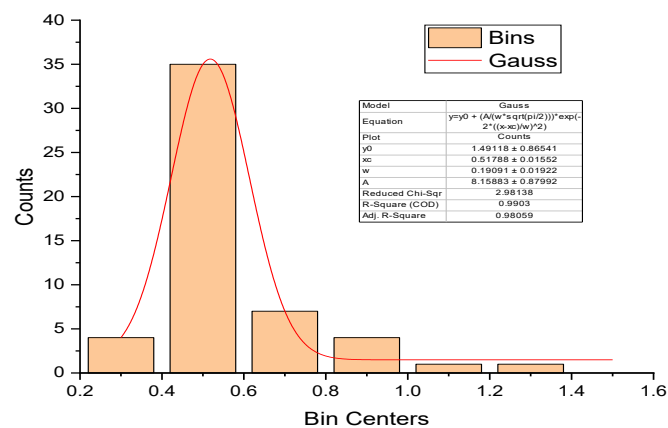


Figura 38. Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (2:1) ajustada a la función Gaussiana.

Tabla 22. Parámetros hallados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu@Ag (2:1).

Parámetros	Resultados
Yo	1.49118
Xc	0.51788
W	0.19091
A	8.15883
FWHM	0.22478
Chi ²	2.98138
R ²	0.98059

De igual manera, se obtuvieron los diámetros promedios de las MPs Cu@Ag (1:1) y (3:1), dichos resultados se muestran a detalle en el Anexo 4.

La morfología de las MPs Cu@Ag es dendrítica para las tres proporciones que se trabajaron, en la Tabla 23 se resume las morfologías y tamaños promedios. Las micropartículas más pequeñas de Cu@Ag tendieron a aglomerarse entre sí. Se puede observar que, las MPs Cu@Ag (1:1) son más pequeñas que las de Cu@Ag (2:1) y (3:1), esto puede deberse al incremento del contenido de cobre y por ello al descenso de la plata, deduciendo que la adición de iones Ag⁺ tiende a formar aglomeraciones de partículas pequeñas y que el monoestearato de glicerol está resultando insuficiente.

Es importante resaltar que, las MPs Cu@Ag (Tabla 23) son más pequeñas que las MPs Cu (Tabla 21), debiéndose al proceso de ultrasonido que se realizó en la etapa final de la síntesis.

Tabla 23. Resumen de la forma y tamaños de las partículas de Cu@Ag, de acuerdo con su relación molar.

Relación molar de Cu:Ag	Morfología	Tamaño promedio (µm)
1:1	Dendrítica	0.33
2:1	Dendrítica	0.52
3:1	Dendrítica	0.83

10.2.4. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La composición elemental de las MPs Cu y Cu@Ag, se estudiaron a través de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). En la Figura 39 se muestra el espectro EDX de las MPs Cu donde se observa únicamente los picos de cobre, evidenciando la ausencia de impurezas en las muestras.

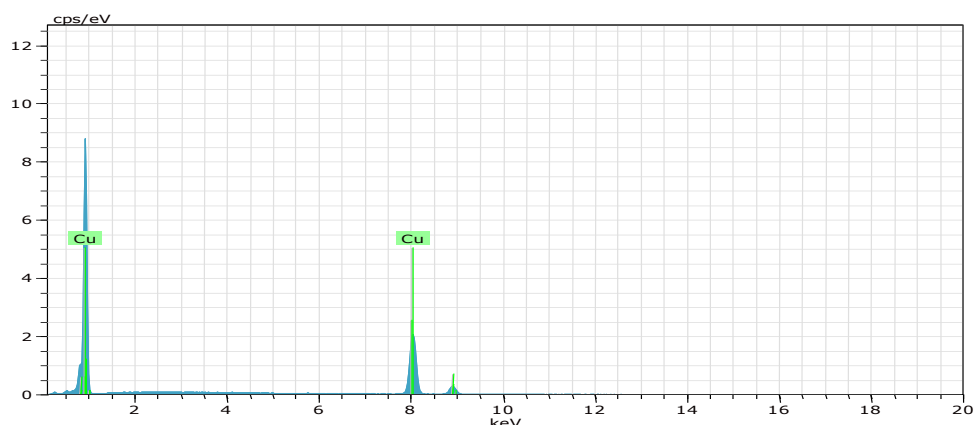


Figura 39. Espectro EDX de la imagen SEM de las MPs Cu (C).

Los espectros EDX de las MPs Cu (B y D) también contaron únicamente con los picos característicos de cobre (Anexo 5). Se comprueba de esta manera la alta pureza de las MPs Cu sintetizadas por este novedoso método. La Tabla 24 resume dicha información.

Tabla 24. Composición elemental de las MPs Cu por espectroscopia EDX.

Zonas	Elemento	W %	At %
B	Cu	100	100
C	Cu	100	100
D	Cu	100	100

Para el caso de las MPs Cu@Ag, se realizaron mapeos superficiales a las imágenes SEM para apreciar mejor la composición de las zonas estudiadas, asimismo en la Tabla 25, se resume la composición elemental obtenida de acuerdo a las proporciones de Cu:Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

En la Figura 40, se presenta la imagen SEM, el mapeo superficial y los espectros EDX correspondientes de las MPs Cu@Ag (1:1). La mayoría de las partículas de cobre (zona roja) fueron recubiertas con plata (zona azul), solo algunas partículas de cobre no se recubrieron completamente (zona roja), aduciendo que el recubrimiento fue incompleto en pocas zonas. En los espectros EDX, se aprecia que las señales de la plata son más intensas que las señales de cobre confirmando que la plata está recubriendo superficialmente el núcleo de cobre, dichos resultados coinciden con los reportados por Sakthisabarimoorthi y col. (70).

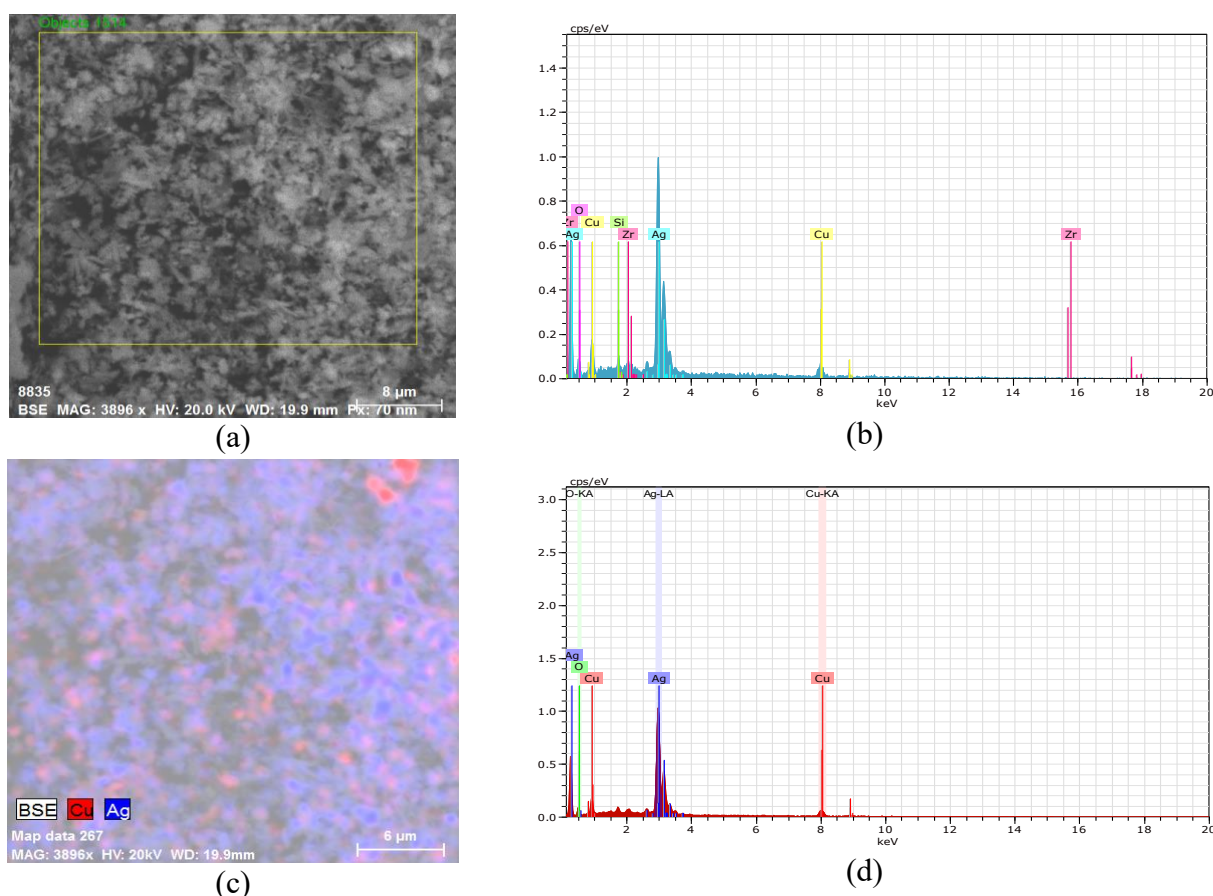


Figura 40. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (1:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

De igual forma se aprecia en la Figura 41, se presenta la imagen SEM, el mapeo superficial y los espectros EDX correspondientes de las MPs Cu@Ag (2:1). La mayoría de las micropartículas de cobre (zona roja) fueron recubiertas con plata (zona azul), solo algunas micropartículas de cobre no se recubrieron completamente (zona roja), aduciendo que el recubrimiento fue incompleto en más zonas que el caso anterior. En los espectros EDX, se

aprecia que los picos de la plata son más intensas que los picos de cobre confirmando que la plata está recubriendo superficialmente el núcleo de cobre, dichos resultados coinciden con los reportados por Sakthisabarimoorthi y col. (70).

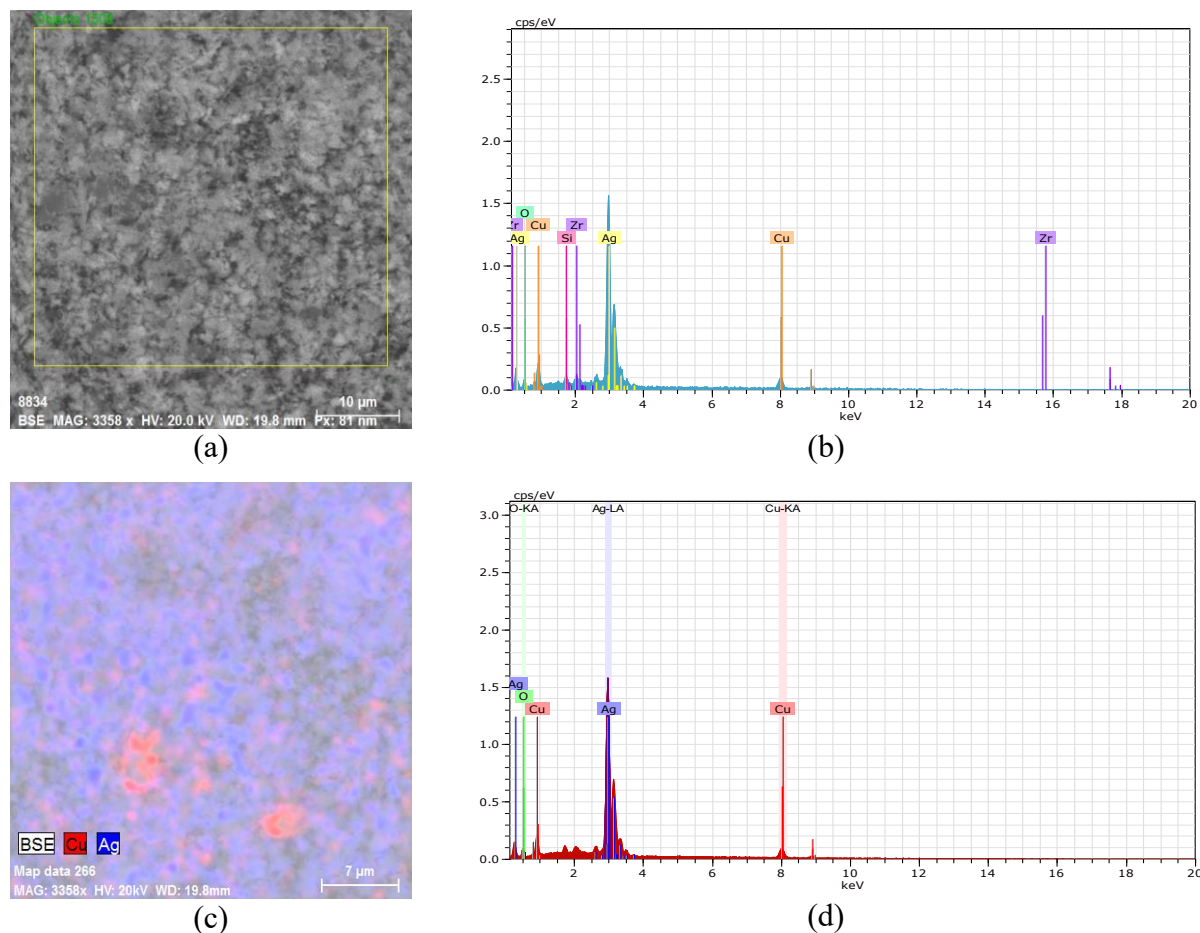


Figura 41. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (2:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

Al igual que en los casos anteriores en la Figura 42 se presenta la imagen SEM, el mapeo superficial y los espectros EDX correspondientes de las MPs Cu@Ag (3:1). La mayoría de las micropartículas de cobre (zona roja) fueron recubiertas con plata (zona azul), solo algunas partículas de cobre no se recubrieron completamente (zona roja), aduciendo que el recubrimiento fue incompleto en pocas zonas. En los espectros EDX, se aprecia que las señales de la plata son más intensas que las señales de cobre confirmando que la plata está recubriendo

superficialmente el núcleo de cobre, dichos resultados también coinciden con los reportados por Sakthisabarimoorthi y col. (70).

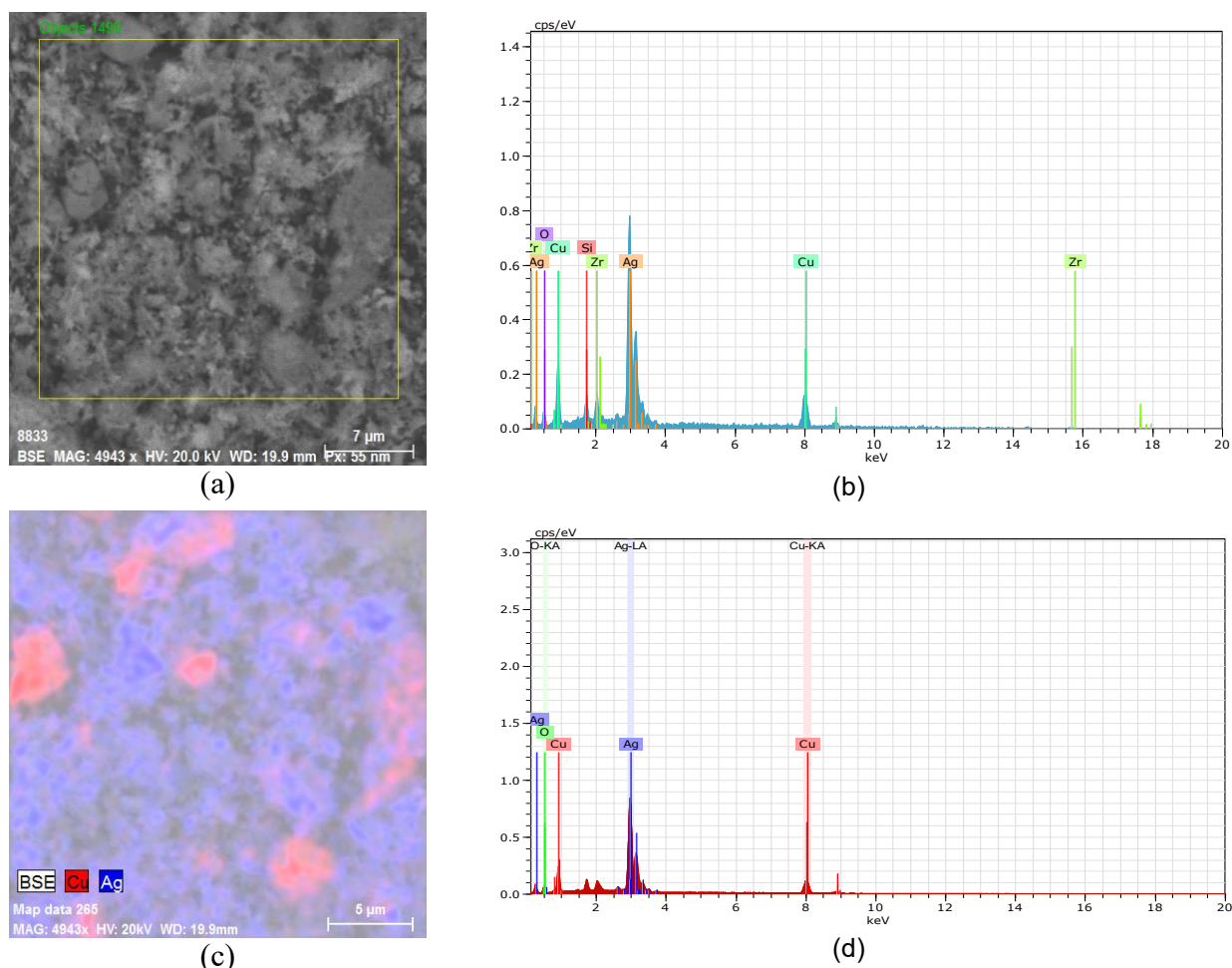


Figura 42. Análisis EDX de MPs Cu@Ag (3:1) (a) Imagen SEM, (b) Espectro EDX, (c) Mapeo superficial, (d) Espectro EDX del mapeo superficial.

De la Tabla 25 y según los porcentajes en peso de plata (75.73 W %) y de cobre (11.96 W %) de las MPs Cu@Ag (2:1) se deduce que mostraron un recubrimiento similar a las MPs Cu@Ag (1:1) y ambos exhibieron mejor recubrimiento que las de las MPs Cu@Ag (3:1), ya que la plata no fue muy bien distribuida ya que se encontró una zona de cobre sin recubrimiento. La presencia de impurezas de oxígeno y zirconio se debe por el proceso de molienda húmeda con billas de ZrO_2 y la impureza de silicio se debe por las fricciones de las billas con el recipiente de vidrio; el contenido alto de oxígeno se puede deber también a la oxidación parcial del cobre

durante la reacción de transmetalación o a la oxidación de la plata superficial dentro de la solución y/o con el aire durante el manejo de la muestra.

Tabla 25. Composición elemental de las MPs Cu@Ag (A, B y C) por espectroscopia EDX.

Proporción Cu:Ag	Zonas	Elementos	W %	At %
A) 1:1	Obj.1514	Ag	74.75	42.38
		Cu	10.68	10.28
		O	11.33	43.29
		Zr	2.01	1.35
		Si	1.24	2.70
B) 2:1	Obj.1509	Ag	75.73	46.57
		Cu	11.96	12.48
		O	8.83	36.62
		Zr	2.37	1.73
		Si	1.10	2.60
C) 3:1	Obj.1499	Ag	57.48	32.34
		Cu	26.43	25.25
		O	9.19	34.88
		Zr	4.93	3.28
		Si	1.97	4.25

10.2.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la Figura 43 se presenta el espectro de FRX de las MPs Cu con significativos picos situados a 8.048 Kev y 8.905 Kev que corresponden a las capas Ka (KL3) y Kb (KM3) respectivamente de la fase de cobre.

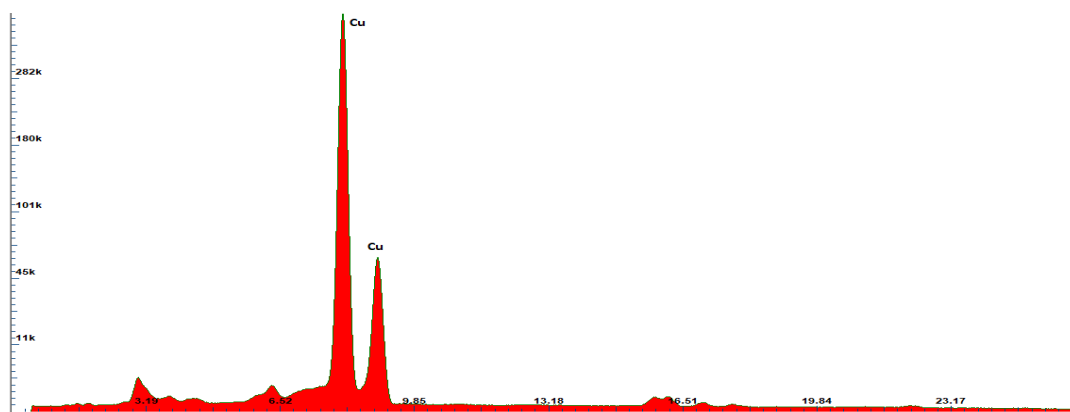


Figura 43. Espectro de FRX de MPs Cu.

En el espectro de FRX de las MPs Cu@Ag (2:1) (Figura 44), las energías de la fase de cobre se sitúan a 8.048 Kev y 8,905 Kev que pertenecen a las capas Ka (KL3) y Kb (KM3), respectivamente. Las energías de la fase de plata se localizan a 22.163 Kev y 24.943 Kev corresponden a las capas Ka (KL3) y Kb (KM3), respectivamente. Los espectros FRX de las MPs Cu@Ag (1:1) y MPs Cu@Ag (3:1) se encuentran en el Anexo 6.

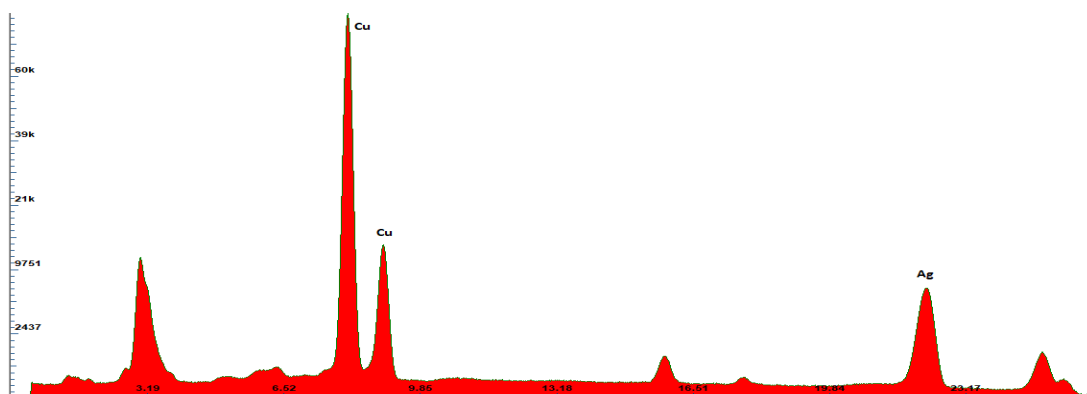


Figura 44. Espectro de FRX de las MPs Cu@Ag (2:1).

- **Tratamiento de los espectros FRX con el software PyMca y DppMca**

Como se puede apreciar en los dos espectros FRX anteriores existen picos pequeños que no han sido identificados, con el fin de realizar un análisis elemental más completo y hallar los elementos que se encuentran en menor proporción, se trabajó con el software PyMca y su herramienta DppMca. Luego del ajuste se obtienen espectros más limpios, la línea roja es la curva total ajustada (Figura 45).

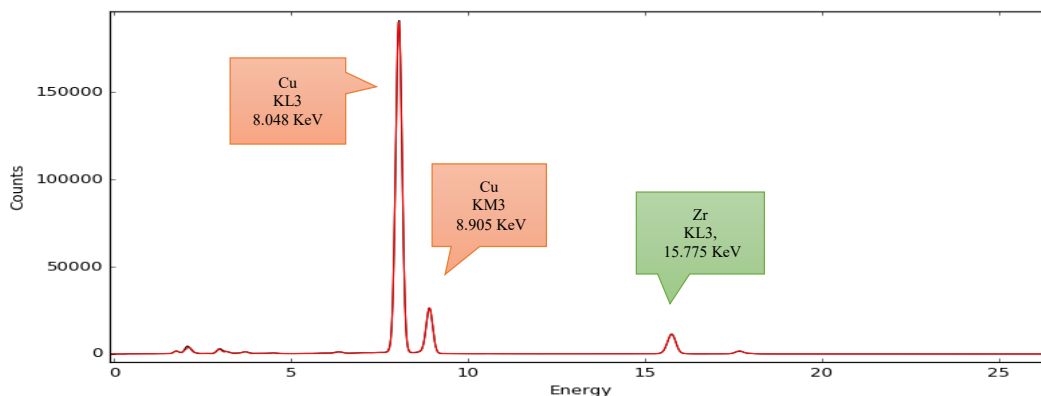


Figura 45. Espectro FRX ajustado de MPs Cu ajustado y tratado.

En la Tabla 26 se indican todos los elementos identificados, sus respectivas líneas de emisión, energía, las áreas ajustadas y el porcentaje atómico estimado. Tomando en cuenta el área ajustada de cada elemento, se estimó el porcentaje atómico de cada uno de ellos. Se determinó que la muestra contiene 88.6755 At % de cobre, aproximadamente 7 At % de zirconio, esto se debe a que durante la molienda húmeda las billas de óxido de zirconio se van desgastando y algunos restos se acumulan en las muestras. Los demás elementos hallados como silicio, fósforo, azufre, cloro, calcio, titanio, argón, hierro, zinc, molibdeno y estaño están por debajo de 2 At %, por lo tanto, se consideran como trazas.

Tabla 26. Resultados extraídos del reporte emitido por el software PyMca del ajuste y porcentajes atómicos estimados del espectro de MPs Cu.

Elementos	Líneas de emisión	Energía (KeV)	Proporción	Áreas ajustadas	Áreas totales ajustadas por elementos	At %
Si	Ka	1.74	1	3.41E+04	4.31E+04	0.5115
	Kb	1.836	1	8.97E+03		
P	Ka	2.01	1	3.58E+04	1.15E+05	1.3625
	Kb	2.136	1	7.90E+04		
S	Ka	2.307	1	7.24E+03	7.24E+03	0.0860
Cl	K	2.622	0.92531	1.90E+03	1.90E+03	0.0225
Ar	Ka	2.957	1	7.28E+04	1.05E+05	1.2421
	Kb	3.19	1	3.19E+04		
Ca	Ka	3.69	1	3.03E+04	3.03E+04	0.3597
Ti	Ka	4.509	1	1.15E+04	1.15E+04	0.1364
Fe	Ka	6.404	0.66197	1.78E+04	1.78E+04	0.2108
Cu	Ka (KL3)	8.048	0.66083	6.55E+06	7.47E+06	88.6755
	Kb (KM3)	8.905	1	9.20E+05		
Zn	Ka	8.639	0.66057	1.70E+04	1.70E+04	0.2021
Zr	Ka (KL3)	15.775	0.65685	5.06E+05	5.97E+05	7.0899
	Kb (KM3)	17.667	0.57857	7.87E+04		
	L3 (L3M5)	2.042	0.94591	1.23E+04		
Mo	L3	2.293	0.92732	2.28E+03	2.28E+03	0.0271
Sn	L3	3.443	0.85952	6.23E+03	6.23E+03	0.0740
SUMA					8.42E+06	100.0000

De igual manera se trabajó con el espectro FRX ajustado de MPs Cu@Ag (2:1) (Figura 46).

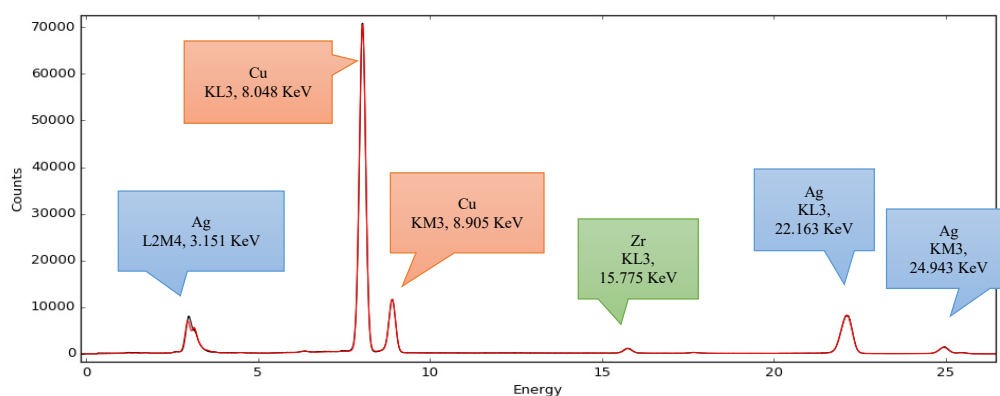


Figura 46. Espectro FRX de MPs Cu@Ag (2:1) ajustado y tratado.

De acuerdo con la Tabla 27, la muestra contiene principalmente 78.3462 At % de cobre, 13.2337 At % de plata y 1.5295 At % de zirconio. Los demás elementos hallados como silicio, cloro, argón, potasio, calcio, titanio, hierro y zinc se encuentran en menor proporción.

Tabla 27. Resultados extraídos del reporte emitido por el software PyMca del ajuste y porcentajes atómicos estimados del espectro de MPs Cu@Ag (2:1).

Elementos	Líneas de emisión	Energía (KeV)	Proporción	Áreas ajustadas	Áreas totales ajustadas por elementos	At %
Si	Ka (KL3)	1.74	1	2.96E+03	2.96E+03	0.0803
Cl	Ka	2.622	1	5.41E+03	5.41E+03	0.1471
Ar	Ka	2.957	1	1.85E+05	1.85E+05	5.0302
	Kb	3.19	1	6.56E+02		
K	Ka	3.313	1	3.88E+04	3.88E+04	1.0544
	Kb	3.59	1	3.53E+01		
Ca	Ka	3.69	1	3.01E+03	3.01E+03	0.0818
Ti	Ka	4.509	1	3.00E+03	3.00E+03	0.0815
Fe	Ka	6.404	0.66197	4.83E+03	4.83E+03	0.1313
Cu	Ka (KL3)	8.048	0.66083	2.47E+06	2.88E+06	78.3462
	Kb (KM3)	8.905	1	4.11E+05		

Zn	Ka	8.639	0.66057	1.05E+04	1.05E+04	0.2842
Zr	Ka	15.775	0.65685	4.64E+04	5.63E+04	1.5295
	Kb	17.667	0.57857	9.93E+03		
Ag	Ka (KL3)	22.163	0.65382	4.87E+05	4.87E+05	13.2337
	Kb (KM3)	24.943	0.56439	8.10E+04		
	L1 (L1M3)	3.234	0.52075	1.54E+03		
	L2 (L2M4)	3.151	0.88592	1.59E+05		
SUMA					3.68E+06	100

Es importante resaltar que este análisis se realizó para apoyar los resultados ya presentados, por ello solo se analizó a las MPs Cu (C) y MPs Cu@Ag (2:1).

10.3. Compósitos de UPR cargados con MPs Cu y MPs Cu@Ag

10.3.1. Formulación y características del curado de los compósitos

Inicialmente se preparó compósitos de UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag a 0.5 %, 1 %, 1.5 % y 2% de carga, sin embargo, se pre-ensayo la actividad antibacteriana con la prueba de antibiosis (método de difusión en agar) solo de los compósitos con carga de 1% y 2%, para elegir el porcentaje de carga. Los resultados se explican más a detalle en la sección *10.3.5 Actividad antibacteriana*. La carga de 2% en la matriz de UPR resultó ser la más idónea, es por ello que se eligió trabajar a ese porcentaje. No se observó formación de dos fases, puesto que no había presencia de agua ya que las micropartículas metálicas estaban totalmente secas antes de sonicarlas en la resina.

Como se detalla en el Anexo 7, se realizó a modo de prueba 10 formulaciones variando los porcentajes de naftenato de cobalto y MEKP, eligiendo la M8 como la formulación viable que permitió obtener compósitos de UPR/MPs Cu 2% totalmente curados, lisos y duros al tacto.

El proceso de curado de la resina y los compósitos ocurren mediante la polimerización vía radicales libres, iniciada con peróxidos, donde el estireno reacciona con los enlaces dobles reactivos de los poliésteres formando de esta manera la matriz entrecruzada.

Según lo reportado por Tiravanti (106), cuando el proceso de curado se realiza en contacto con el oxígeno del aire a temperatura ambiente, en la superficie del material se forman radicales peróxidos pocos reactivos, que reaccionan posteriormente con otro radical para dar lugar a productos inactivos, esto afecta el proceso porque inhiben considerablemente la reacción radicalaria, impidiendo así el entrecruzamiento en la superficie límite resina/aire.

Es decir, el curado en presencia de oxígeno ocurre de manera parcial dando lugar a matrices con superficies pegajosas, sin embargo, si el curado se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, las matrices curan en su totalidad (Figura 47).

En la presente tesis, el curado se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno logrando el entrecruzamiento tanto en el interior como en las superficies externas de los compósitos y la resina pura, obteniendo materiales con superficies lisas y duras al tacto.

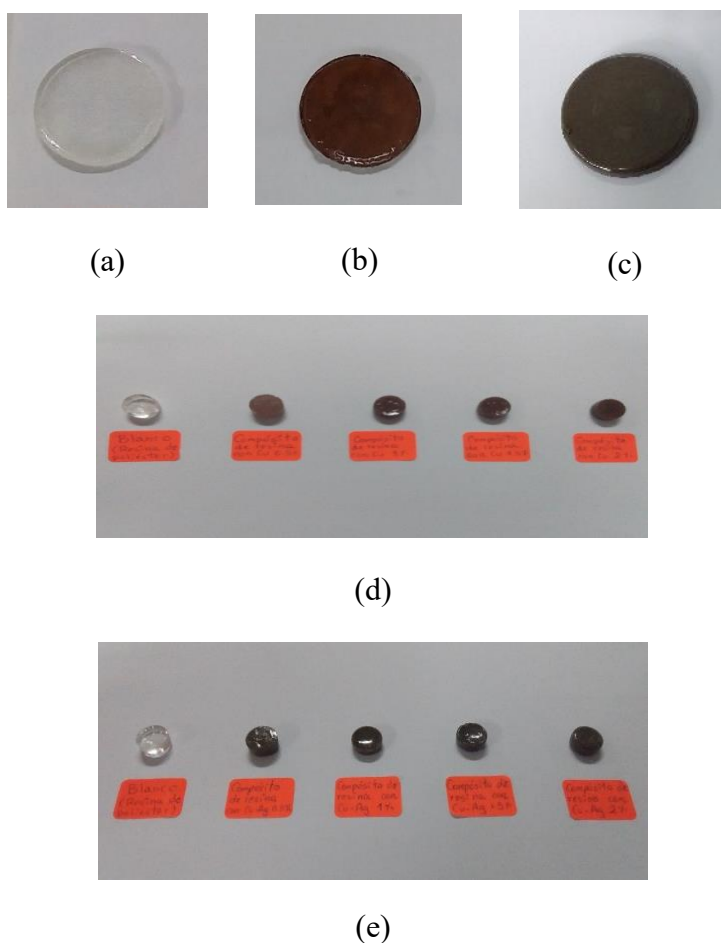


Figura 47. Imágenes de: (a) Matriz de UPR, (b) Compósito UPR/MPs Cu, (c) Compósito UPR/MPs Cu@Ag, (d) Compósitos UPR/MPs Cu a 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2% de carga y (e) Compósitos UPR/MPs Cu@Ag a 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2% de carga, ambos curados en atmósfera de nitrógeno.

10.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con la técnica SEM y electrones secundarios (SE) se estudió la topografía de la matriz de la resina y los compósitos, mientras que a través de los electrones retrodifundidos (BSE) se analizó la distribución de la carga en la matriz y la composición superficial a través de la técnica EDX.

La matriz de la resina de poliéster insaturado posee una superficie semi-lisa con algunas ralladuras que se producen por el efecto de entrecruzamiento, presentan ciertos pequeños agujeros que se debe a representan a burbujas de aire que no se pudieron eliminar totalmente en la etapa inicial de degasificación (Figura 48 a). A diferencia de la resina, los compósitos de UPR/MPs Cu (Figura 48 b) y UPR/MPs Cu@Ag (Figura 48 c) presentan arrugas, los cuales señalan la adhesión interfacial entre la matriz UPR y las partículas de cobre y cobre@plata.

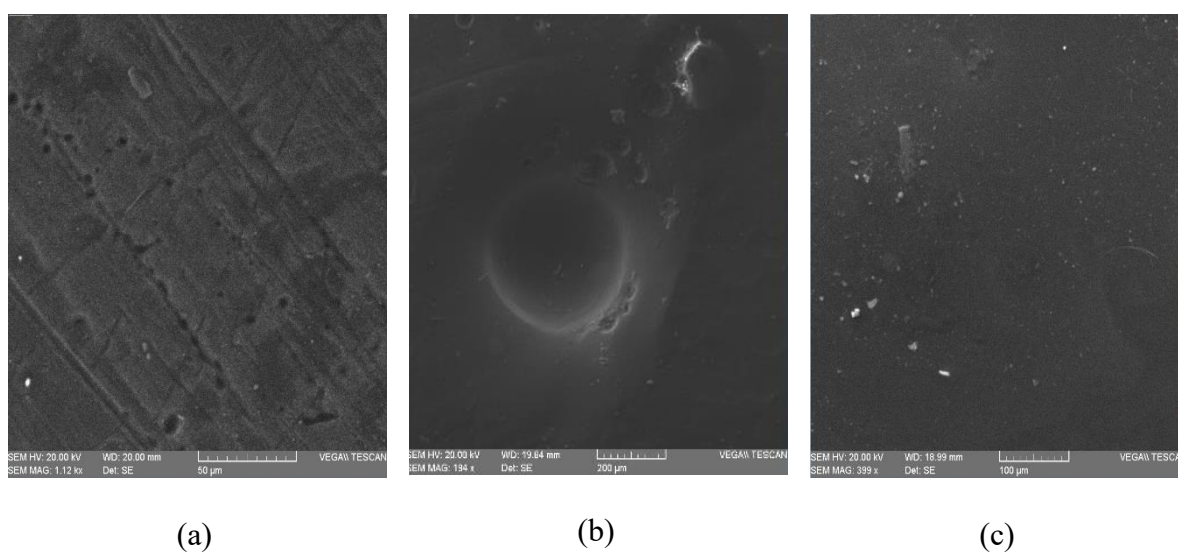


Figura 48. Imágenes SEM de: (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu y (c) UPR/MPs Cu@Ag.

En las imágenes SEM (Figura 49 a-c) se puede observar que las MPs Cu exhiben buena dispersión en la matriz UPR, en la imagen SEM a 466X (Figura 49b) se manifiesta un aglomerado de MPs Cu y en la imagen SEM a 1090X (Figura 49c) se observa que las MPs Cu exhiben buena dispersión.

De manera similar ocurre con el compuesto UPR/MPs Cu@Ag, en la imagen SEM a 664X (Figura 49e) se puede notar que las MPs Cu@Ag están bien dispersas en la matriz y en la imagen SEM a 1720X (Figura 49f) se observa la morfología dendrítica de las MPs Cu@Ag. Con lo mencionado se deduce que la dispersión de las MPs Cu@Ag en la matriz es regular, no está uniformizado a lo largo y ancho de la resina.

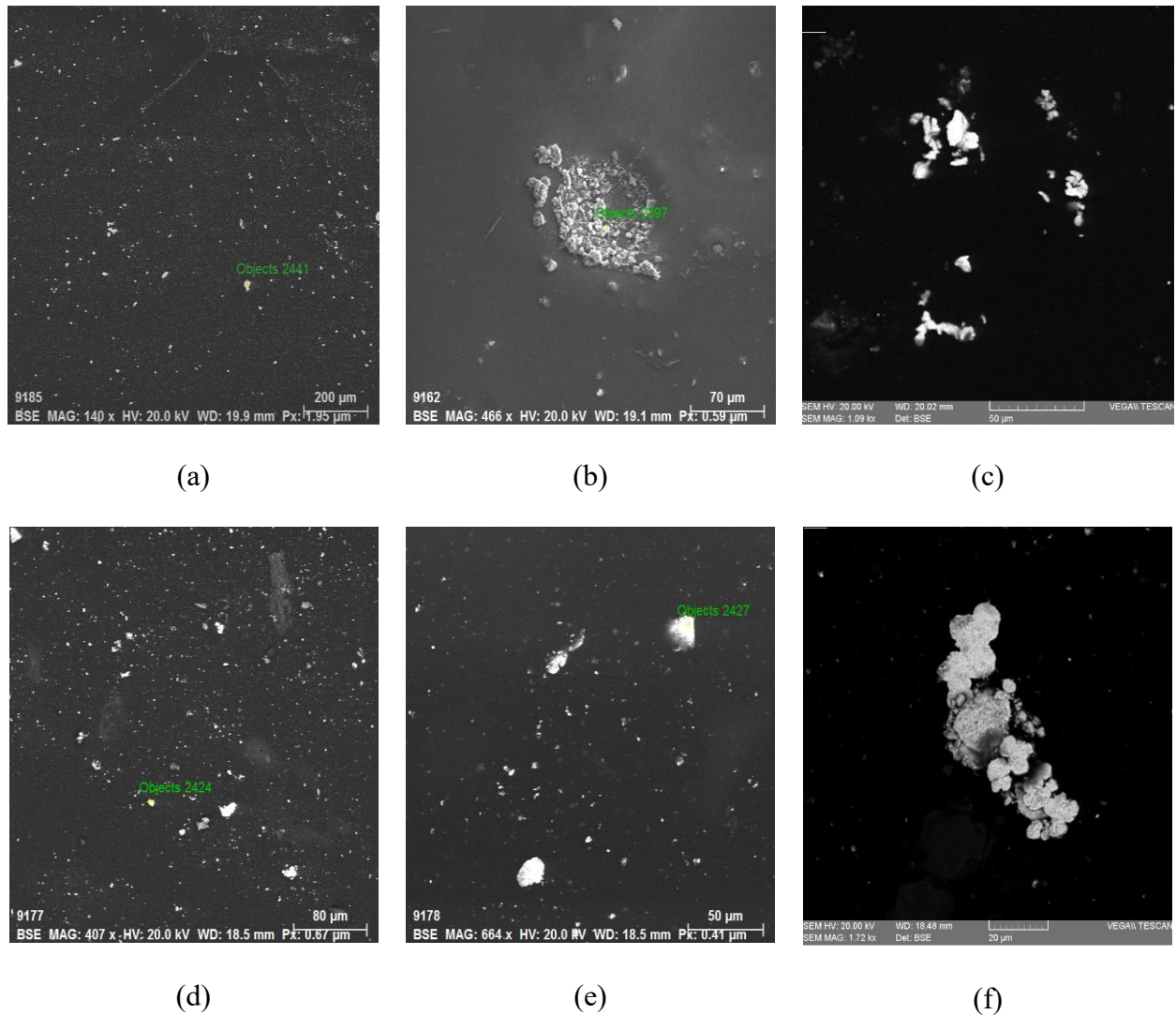
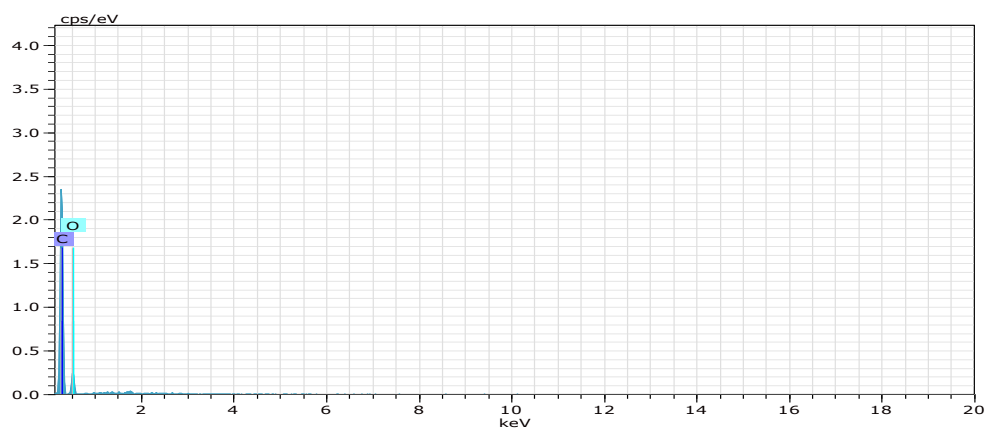


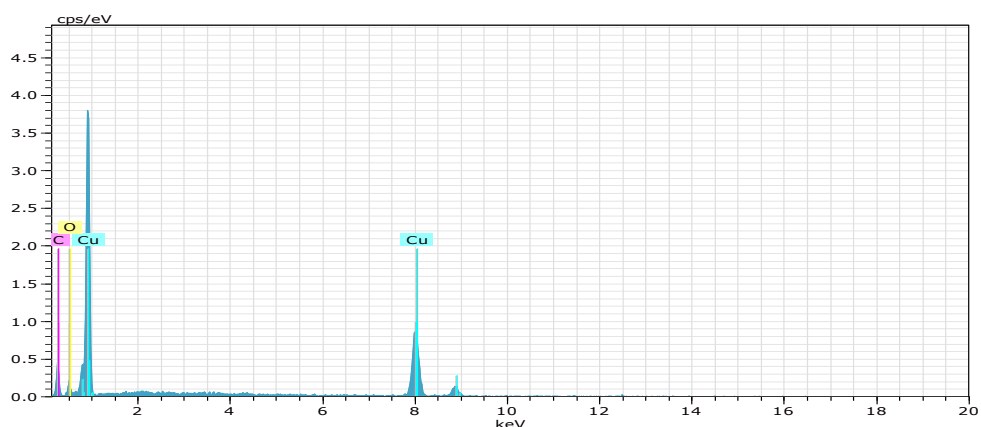
Figura 49. Imágenes SEM de los compósitos: (a-c) UPR/MPs Cu y (d-f) UPR/MPs Cu@Ag.

10.3.3. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

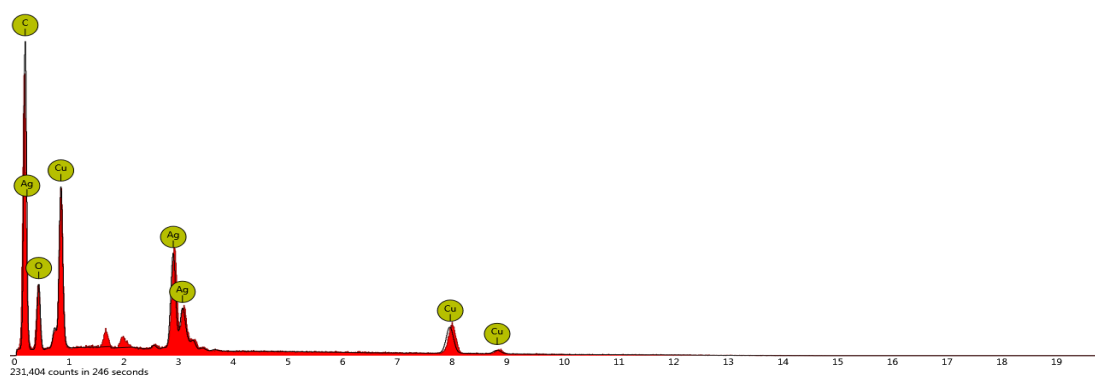
Mediante la técnica de EDX se estudio tambien la composicion elemental de la matriz de UPR y los compósitos, en la Tabla 28 se exhibe el contenido porcentual. En el espectro EDX de la matriz de UPR pura (Figura 50a), se registran picos caracteristicos de carbono y oxigeno que pertenecen a la estructura de la resina, evidenciando que la matriz no contiene impurezas. En el espectro EDX del compósito UPR/MPs Cu (Figura 50b) se aprecian los picos de carbono, oxigeno y de cobre; de la misma forma en el espectro del compósito UPR/MPs Cu@Ag (Figura 50c), se registran los picos de carbono, oxigeno, cobre y plata. De esta manera se comprueba la retencion de las microparticulas metalicas en la matriz polimerica.



(a)



(b)



(c)

Figura 50. Espectros EDX de: (a) UPR, (b) UPR/MPs Cu y (c) UPR/MPs Cu@Ag.

La composición elemental se expresa en la Tabla 28, el alto contenido de carbono se debe a que las muestras fueron pre-tratadas con grafito para poder analizarlas en el equipo. El compósito UPR/MPs Cu 2% contiene 26.78 At % de cobre, el compósito UPR/MPs Cu@Ag 2% contiene 7.95 At % de cobre y 4.84 At % de plata, en ambos compósitos no se encontró trazas de otros elementos.

Tabla 28. Composición elemental de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag por espectroscopia EDX.

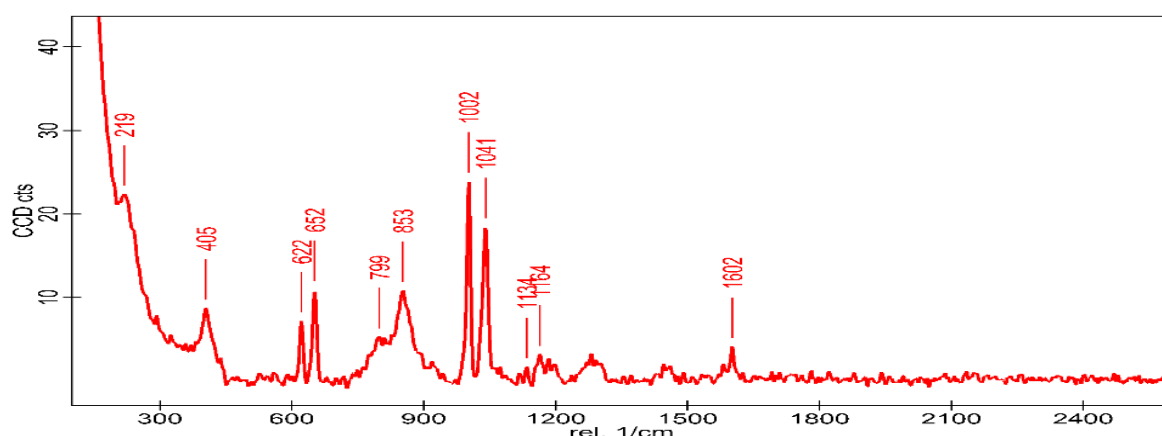
Elementos	UPR		UPR/MPs Cu 2%		UPR/MPs Cu@Ag 2%	
	At %	W %	At %	W %	At %	W %
C	80.35	75.42	63.21	28.97	68.82	38.46
O	19.65	24.58	10.01	6.11	18.39	13.70
Cu	-	-	26.78	64.93	7.95	23.52
Ag	-	-	-	-	4.84	24.32
Total	100	100	100	100	100	100

10.3.4. Microscopía Raman

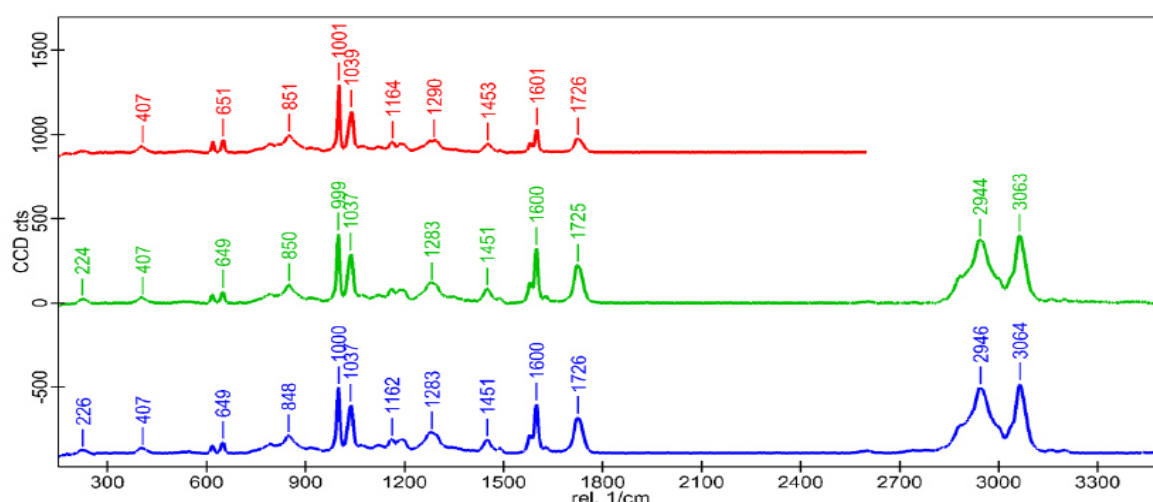
Con esta técnica de caracterización se estudió la estructura de la matriz de UPR, así como permitió comprobar las posibles presencias de óxidos de cobre y/o óxido de plata en los compósitos que se pudieron haber formado durante el proceso. Con el microscopio Raman modelo 300 RA, marca WITec se obtuvo espectros a 784.92 nm de longitud de onda de excitación y con el microscopio Raman modelo 300 M, marca WITec se obtuvo los espectros de la matriz UPR a tres longitudes de onda de excitación (488 nm, 532 nm y 785 nm).

En los espectros Raman de la UPR pura (Figura 51 a y b) se observan las señales características de la estructura química de la matriz. Las bandas situadas a 219, 224 y 226 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de torsión del esqueleto y del metil CH_3 . Las bandas situadas a 405 y 407 cm^{-1} corresponden al grupo funcional de la cadena de carbono alifático (C-C) del polímero de poliéster. Las siguientes bandas a 622, 649, 651 y 652 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de flexión del grupo funcional (C-O-C) que está presente en el poliéster. Las bandas localizadas a 799, 848, 850, 851 y 853 cm^{-1} corresponden a los modos de vibraciones de flexión de los grupos (C-C) que pertenecen a una cadena carbonada alifática alicíclica que se encuentra en el poliéster. Las bandas características que se encuentran a 999, 1000, 1001 y 1002 cm^{-1} corresponden al grupo (C=C) del anillo aromático del estireno que se encuentra en la cadena polimérica y que corresponde al estiramiento. Las bandas situadas a 1037 y 1041 cm^{-1} corresponden al modo de vibración de estiramiento del grupo funcional C-O-C. Mientras que las bandas que se encuentran a 1134, 1162, 1164, 1283 y 1290 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de torsión de CH_2 que se encuentra en los meros del poliéster. Las bandas situadas a 1451 y 1453 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de flexión del grupo CH_2 y CH_3 . Las bandas a 1600, 1601 y 1602 cm^{-1} pertenecen a la vibración del estiramiento conjugado del grupo C=C tanto de la UPR como del estireno. La banda que se encuentra a 1726 cm^{-1} corresponde a los

modos de vibración de estiramiento del grupo (C=O) del poliéster. Las bandas que se encuentran a 2944 y 2946 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de estiramiento antisimétrico del metil (CH_3) que se encuentra en el polímero. Por último, las bandas localizadas a 3063 y 3064 cm^{-1} corresponden al modo de la vibración de estiramiento antisimétrico del fragmento molecular $=\text{(CH}_2\text{)}$. La identificación de las bandas de la resina coincidió con las referencias utilizadas en (107) y (108).



(a)



(b)

Figura 51. Espectros Raman de la matriz UPR a (a) 784.92 nm de longitud de onda de excitación y (b) 785 nm (rojo), 532 nm (verde) y 488 nm (azul).

Según la literatura las bandas características de óxido de cobre (CuO) se sitúan a 296, 346 y 631 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración Ag, Bg y Bg, respectivamente (109). En el espectro Raman del compuesto UPR/MPs Cu 2% (Figura 52), se observa la presencia de la segunda banda a 372 cm^{-1} y la tercera banda a 653 cm^{-1} con baja intensidad demostrando que las MPs Cu no tendieron a oxidarse durante la síntesis del compuesto debido al curado en atmósfera de nitrógeno que contrarresto en parte la reacción exotérmica de curado. Las bandas que se localizan a 827, 1002, 1040 y 1162 cm^{-1} pertenecen a la estructura de la matriz de UPR, los cuales ya han sido identificados.

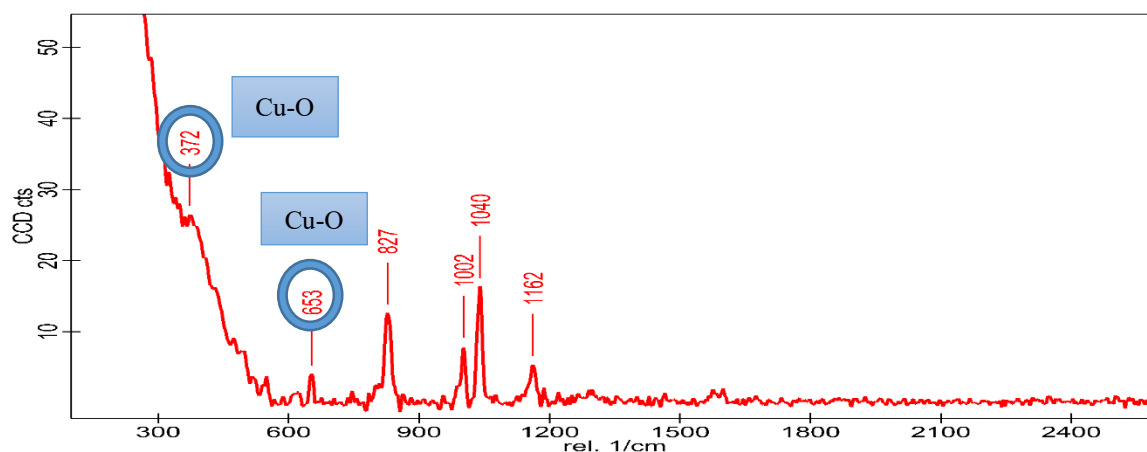


Figura 52. Espectro Raman de UPR/MPs Cu a 784.92 nm de longitud de onda de excitación.

La banda localizada a 143 cm^{-1} en el espectro Raman del compuesto UPR/MPs Cu@Ag (Figura 53) corresponde al modo vibracional de celosía de los átomos de plata del óxido de plata (Ag_2O), que según la literatura está localizado a 95 y 146 cm^{-1} (110). En la literatura también se ha reportado un grupo de bandas Raman a 230-248, 342, 430, 487, 565, 933-950, 1072 y 1100 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de estiramiento/flexión de los átomos de plata y oxígeno (Ag-O) (110), sin embargo en el espectro del compuesto se puede notar la presencia de una única banda a 434 cm^{-1} de baja intensidad que corresponde al modo vibracional de Ag-O y que confirma que las MPs Cu@Ag no tendieron a oxidarse significativamente en la matriz durante el proceso de curado del compuesto gracias a la

atmósfera inerte de nitrógeno. La banda localizada a 612 cm^{-1} pertenece a la matriz UPR. No se observan bandas características de óxido de cobre porque la plata se encuentra recubriendo a los núcleos de cobre metálico y cantidades minoritarias de óxido de cobre, confirmando de esta manera la formación de la estructura core@shell de MPs Cu@Ag.

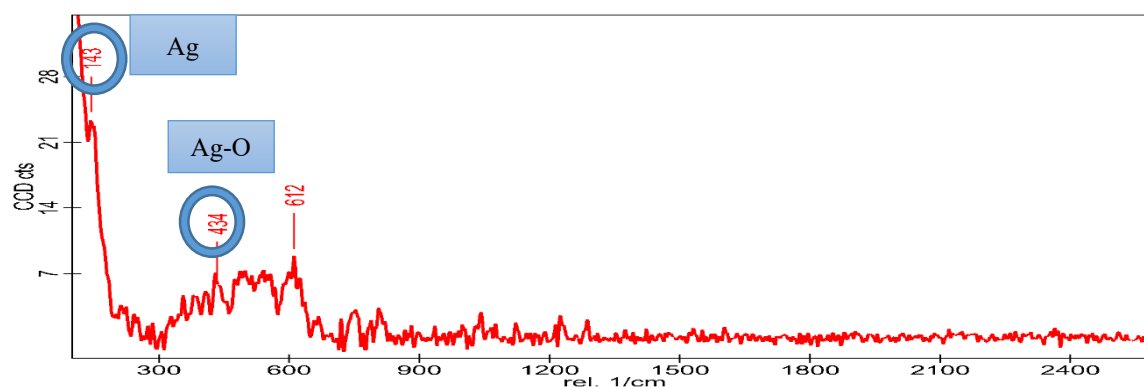

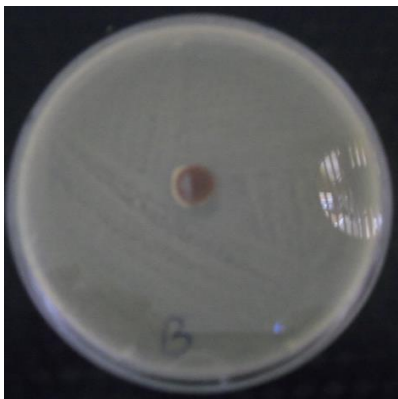
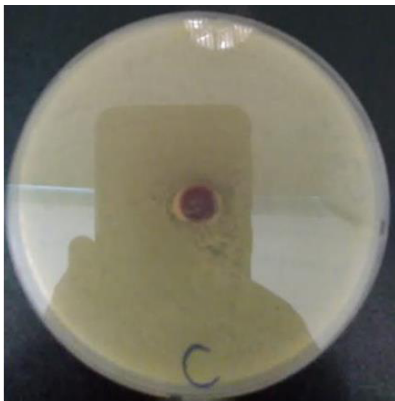



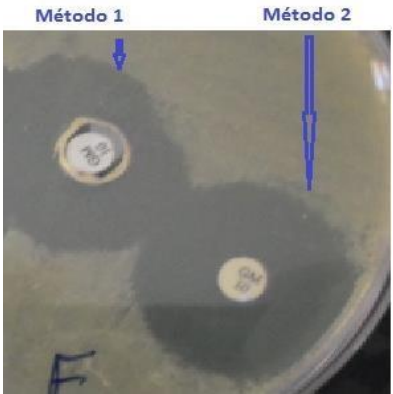
Figura 53. Espectro Raman de UPR/MPs Cu@Ag a 784.92 nm de longitud de onda de excitación.

10.3.5. Actividad antibacteriana

El pre-ensayo de la actividad antibacteriana con la prueba de antibiosis (método de difusión en agar) utilizando la cepa bacteriana *Escherichia Coli* permitió elegir el porcentaje de carga de MPs Cu en la matriz de resina de poliéster. En la Tabla 29, se observan las placas que contienen agar-agar y las probetas circulares de la matriz UPR y los compósitos, así como los resultados acerca de la formación de halos de inhibición.

Tabla 29. Formación o ausencia de halo de inhibición en la UPR, compósitos y controles.

Código	Imagen	Resultados
<p>A</p> <p>Resina de poliéster insaturado (blanco)</p>		<p>No presenta halo de inhibición</p>
<p>B</p> <p>UPR/MPs Cu al 1 %</p>		<p>No presenta halo de inhibición</p>
<p>C</p> <p>UPR/MPs Cu al 2 %</p>		<p>Presenta halo de inhibición no definido</p>

<p>D</p> <p>Resina de poliéster con disco de antibiótico Gentamicina 10 ug</p>		<p>Presenta halo de inhibición no definido</p>
<p>E</p> <p>Control: Antibiótico Gentamicina 10 ug</p>		<p>Método 1: Halo de inhibición, 7.5 mm</p> <p>Método 2: Halo de inhibición, 10 mm</p>

Como se observa en la Tabla 29, el compuesto UPR/MPs Cu al 2 % de carga (B) presenta un halo de inhibición no definido lo cual no sucedió con el UPR/MPs Cu al 1 % (A) debido a que la carga no es suficiente para transferir la capacidad antibacteriana a la matriz de la resina.

Se introdujo un disco de Gentamicina (10 ug) en la matriz de resina y se utilizó como control positivo un disco antibiótico de Gentamicina (10 ug). En la Tabla 30 se resume los resultados positivos y negativos de actividad antibacteriana.

Tabla 30. Resumen de resultados de la prueba de antibiosis (método de difusión en agar).

Composición	Código	Resultados	Observaciones finales
Blanco: Resina de poliéster insaturado (UPR)	A	Negativo	No presenta actividad antibacteriana
Compósito UPR/MPs Cu al 1 %	B	Negativo	No presenta actividad antibacteriana
Compósito UPR/MPs Cu al 2 %	C	Positivo: (+) Inhibición alrededor del disco	Presenta actividad antibacteriana
Resina de poliéster con disco de antibiótico Gentamicina 10 ug	D	Positivo: (++) Inhibición alrededor del disco	Presenta actividad antibacteriana
Control: Antibiótico Gentamicina 10 ug	E	Positivo: (+++) Inhibición alrededor del disco	Presenta actividad antibacteriana

Se deduce que la carga al 2% de MPs es la más idónea porque la resina de poliéster se convierte en un material que presenta actividad antibacteriana significativa. El disco de Gentamicina (10 ug) usado como control positivo presento significativos halos de inhibición del crecimiento de microorganismos. La resina de poliéster insaturado conteniendo el disco antibiótico Gentamicina (10 ug) en su interior también inhibe el crecimiento de las bacterias, aunque en menor proporción.

Para cuantificar con más exactitud la capacidad antimicrobiana de este nuevo material, se optó por determinar la actividad antibacteriana con la Norma **ISO 22196**, el cual es un método más específico para este tipo de materiales. La determinación de la actividad antibacteriana de las superficies de los compósitos según la norma internacional **ISO 22196** “*Plastics – Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces*” se basó en la evaluación de la

actividad antibacteriana de los materiales plásticos tratados para inhibir o matar el crecimiento de los microorganismos de prueba. El método evalúa propiedades bacteriostáticas (inhibidoras del crecimiento) y bactericidas (destructoras de bacterias). Las muestras se trabajaron por triplicado, previamente se conservaron aislados y protegidos contra toda contaminación posible.

El número de bacterias viables en cada superficie se calculó reemplazando los datos de la Tabla 31 en la ecuación 1:

$$N = \frac{100 \times C \times D \times V}{A} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

N: es el número de bacterias viables recuperadas por cm² por muestra de prueba;

C: es el recuento promedio de placas para las placas duplicadas;

D: es el factor de dilución para las placas contadas;

V: es el volumen, en ml, de SCDLP agregado a la muestra;

A: es el área de superficie, en mm², de la película de cubierta.

En la tabla 27 se indican algunos datos para el cálculo de numero de bacterias viables (N).

Tabla 31. Datos para hallar el número de bacterias viables después de 24 h.

Nombre de las muestras	Área de trabajo (mm ²)	Dilución	Factor de dilución	Número de colonias después de 24 h			Promedio de colonias después de 24 h
				1	2	3	
UPR	1600	-4	10000	64	58	58	60
UPR/MPs Cu (2%)	1600	-4	10000	7	8	8	8
UPR/MPs Cu@Ag (2%)	1600	-4	10000	0	0	0	0

Se calculó la actividad antibacteriana de cada compósito frente a la cepa *Escherichia coli* (ATCC 8739) a partir de la ecuación 2.

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

R: es la actividad antibacteriana

U₀: es el promedio del logaritmo común del número de bacterias viables, recuperado de las muestras de ensayo no tratadas inmediatamente después de la inoculación.

U_t: es el promedio del logaritmo común del número de bacterias viables, recuperado de las muestras de ensayo no tratadas después de 24 h.

A_t: es el promedio del logaritmo común del número de bacterias viables, recuperado de las muestras de ensayo tratadas después de 24 h.

También se calculó el porcentaje de reducción de las bacterias viables mediante la ecuación 3, que evidencia en porcentaje la capacidad de cada matriz para reducir la cantidad de bacterias viables.

$$\% P = (1 - 10^{-R}) \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Los resultados se detallan en la Tabla 32.

Tabla 32. Resultados de la actividad antibacteriana y porcentaje de reducción de la UPR y los compósitos.

Tiempo		24 h			
Muestras	Promedio de colonias	N: N° de bacterias viables x muestra (UFC/cm ²)	Log N	R: Actividad antibacteriana	Porcentaje de reducción de bacterias viables (%)
UPR	60	375000	5.57	0	0
UPR/MPs Cu (2%)	8	50000	4.70	0.9	87.41
UPR/MPs Cu@Ag (2%)	0	10000	4	1.6	96.84

Se demuestra que la matriz de UPR puede retener y conservar muy bien las propiedades antibacterianas de las MPs Cu y MPs Cu@Ag, convirtiéndose así en un nuevo material antibacteriano. La efectividad antibacteriana contra la cepa *Escherichia coli* (ATCC 8739) está directamente relacionada con el tipo de partículas que contenga la matriz. Es así como, el compuesto de UPR/MPs Cu@Ag 2% posee mayor capacidad antibacteriana ($R=1.6$) a comparación del compuesto de UPR/MPs Cu 2% ($R=0.9$), porque en el primero se genera un efecto sinérgico donde la plata potencia la capacidad del cobre, incrementándose así la propiedad en su totalidad (Figura 54).

En la Figura 55 se comparan los porcentajes de reducción de bacterias viables para los materiales, donde dichas bacterias son capaces de dividirse y formar una colonia en el medio de cultivo. Se corrobora que los compósitos funcionalizados reducen los microorganismos viables eficientemente, en el que el compuesto de UPR/MPs Cu@Ag reduce en 96.84 % y el compuesto de UPR/MPs Cu en 87.41 %.

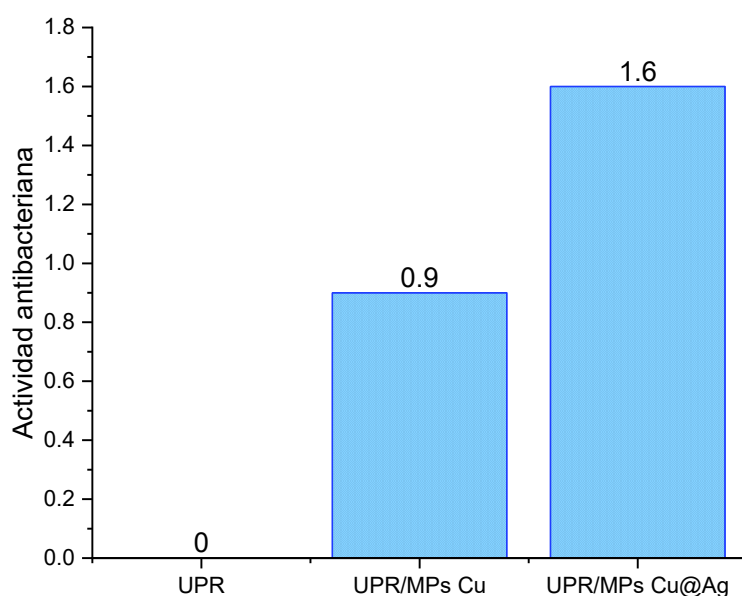


Figura 54. Gráfica de barras de los valores de actividad antibacteriana.

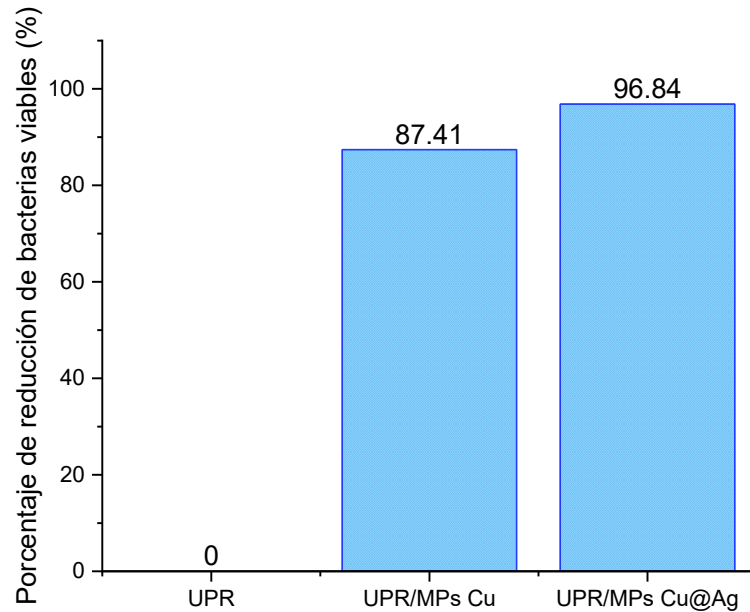


Figura 55. Gráfica de barras de los porcentajes de reducción de bacterias viables de cada material.

Es importante resaltar que la efectividad de los compósitos sintetizados no necesariamente es mayor a la efectividad de los compósitos de matriz de polipropileno o polietileno, porque tales polímeros son más delgados y moldeables, por lo que la migración de los iones de cobre y plata es más factible a comparación de las superficies de UPR, porque la resina se encuentra de cierta forma encapsulando a las partículas metálicas.

10.3.6. Ensayo de tracción y elongación

En la Tabla 33, se describen los valores y promedios tanto de la resistencia a la tracción máxima (MPa) como de la elongación a la rotura (%) de la resina pura y los compósitos. Se puede notar que la adición de MPs Cu y MPs Cu@Ag en la matriz de la resina no mejoran las propiedades mecánicas, ya que los valores de resistencia a la tracción máxima y elongación a la rotura de los compósitos son más bajos que los de la resina UPR, para el compósito UPR/MPs Cu 2% son 51.54 MPa y 4.1 %, para el compósito UPR/MPs Cu@Ag 2% son 20.11 MPa y 2.2 % mientras que para la UPR son 70.75 MPa y 5.6 % respectivamente (Figura 56 a).

Tabla 33. Resultados de resistencia a la tracción y elongación máxima de UPR, UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2%.

N° de muestras	Resistencia a la tracción máxima (Mpa)	Elongación a la rotura (%)	Resistencia a la tracción máxima (Mpa)	Elongación a la rotura (%)	Resistencia a la tracción máxima (Mpa)	Elongación a la rotura (%)
	UPR		UPR/MPs Cu		UPR/MPs Cu@Ag	
1	70.21	5.9	51.36	4.2	23.95	2.0
2	70.87	5.1	46.02	3.5	22.35	2.2
3	72.28	5.6	55.27	4.5	17.70	2.2
4	74.35	5.9	51.90	4.3	15.44	2.1
5	66.04	5.5	53.16	4.1	21.13	2.5
Promedio	70.75	5.6	51.54	4.1	20.11	2.2
Desviación estándar	3.07	0.3	3.44	0.4	3.48	0.2

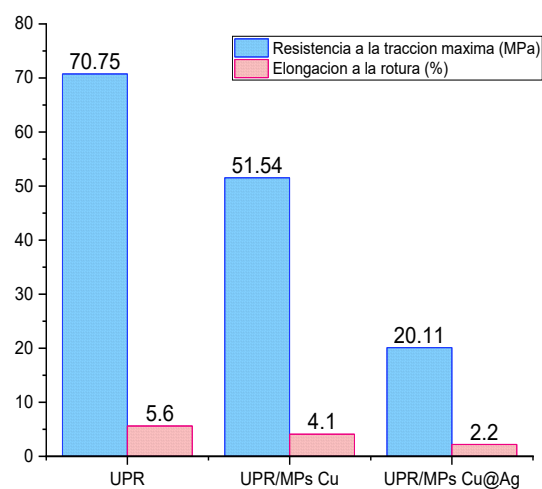
Los valores de la resistencia a la tracción de los dos tipos de compósitos son menores que los valores de la UPR debido al tamaño micrométrico de las MPs Cu y MPs Cu@Ag ya que el tamaño de partículas está relacionado de manera inversamente proporcional con la resistencia a la tracción.

Algunos investigadores utilizan la funcionalización y/o activación superficial de las partículas, antes del mezclado con la resina líquida (43) y (40) para mejorar las propiedades mecánicas, otros autores, combinan fibras de vidrio con carga inorgánica (CaCO_3) y emplean agentes de acoplamiento de grupos silanos que actúan como “puente” entre las fibras y la resina, formando un enlace químico y obteniendo así materiales mucho más resistentes (41). Otra variante es el uso de fibras naturales impregnadas de solución de nanopartículas de cobre como un ideal agente de reforzamiento para mejorar las propiedades mecánicas y durabilidad de los compósitos (44).

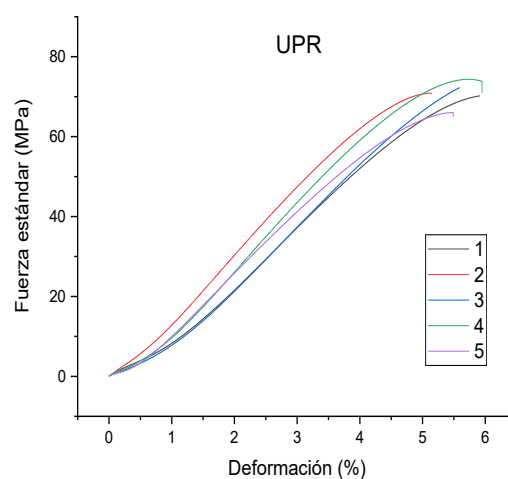
En el presente trabajo se optó por no añadir fibras ni funcionalizar las MPs Cu y MPs Cu@Ag sintetizadas antes de cargarlas a la resina porque la finalidad de esta tesis es demostrar la transferencia de la capacidad antibacteriana de las micropartículas a la matriz de UPR y probar las propiedades mecánicas que presentan estos compósitos en esas condiciones. Como se

mencionó en la sección 10.3.5, los compósitos demostraron ser altamente efectivos como materiales antibacterianos, sin embargo, no son resistentes a la tensión.

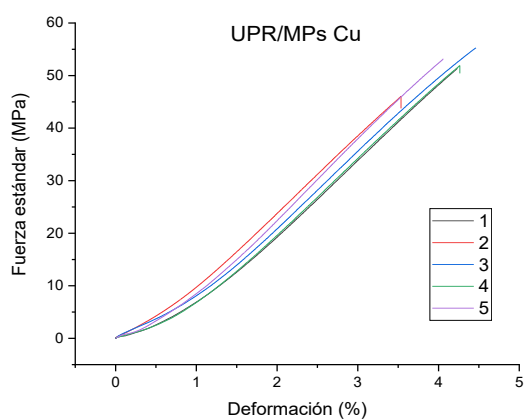
En la Figura 56a, se muestra un gráfico de barras de los valores de resistencia a la tracción y % de elongación. Además, se creó un código de colores vinculados a los números de las probetas que se indican en la tabla anterior para la fácil apreciación de las curvas de Esfuerzo vs. Elongación de cada probeta de UPR y los compósitos (Figura 56b-d).



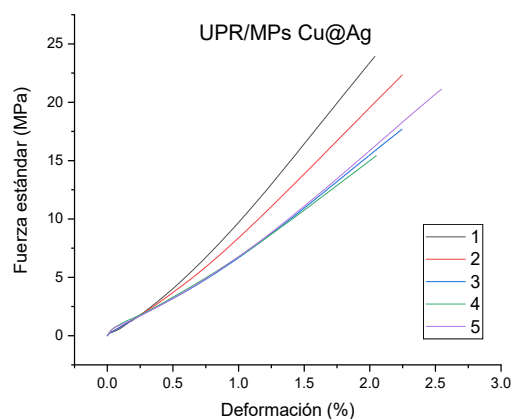
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 56. Comportamiento de tracción: (a) Grafica de barras de resistencia a la tracción máxima y elongación a la rotura de las muestras. Gráficas de Fuerza (MPa) vs. Deformación (%) de: (b) UPR, (c) UPR/MPs Cu y (d) UPR/MPs Cu@Ag.

- **Módulo de Young**

A partir de los resultados de resistencia a la tracción y deformación de los materiales se calculó el módulo de Young. De igual forma se observa que la matriz de resina de poliéster insaturado pura exhibe mayor valor promedio de módulo de Young (1272.79) a comparación del compuesto UPR/MPs Cu 2% (1256.02) y UPR/MPs Cu@Ag 2% (907.52) (Tabla 34), debido a que el módulo de Young está relacionado con la resistencia a la tracción.

Tabla 34. Resultados del módulo de Young de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

Módulo de Young			
N° de muestras	UPR (MPa)	UPR/MPs Cu 2% (MPa)	UPR/MPs Cu@Ag 2% (MPa)
1	1385.62	1213.05	1173.70
2	1291.81	1301.80	994.11
3	1187.28	1238.42	787.86
4	1296.12	1217.18	752.45
5	1203.13	1309.67	829.47
Promedio	1272.79	1256.02	907.52

10.3.7. Ensayo de dureza Leeb

El principio de dureza Leeb está basado en el método dinámico o de rebote, que depende principalmente tanto del plástico como de las propiedades elásticas del material que se está probando. Utiliza un instrumento calibrado que impacta un cuerpo con punta de carburo de tungsteno, nitruro de silicio o diamante con forma esférica con una velocidad fija (generada por una fuerza de resorte) sobre una superficie del material. La relación entre la velocidad de rebote y la velocidad de impacto del cuerpo de impacto es la medida de dureza del material bajo prueba (111). Generalmente, los compósitos de UPR reforzados con fibras y cargas tienden a tener altos valores de dureza, ya que el aporte de las fibras y/o cargas aumentan la

resistencia del material a la deformación, así como las fuerzas y la unión entre átomos o moléculas, provocando el incremento de la dureza del material y su resistencia al rayado.

En la Tabla 35 se reporta los resultados de dureza Leeb, la dureza de la resina pura es 765 (HL), del compuesto UPR/MPs Cu 2% es 727.4 (HL) y del compuesto UPR/MPs Cu@Ag 2% es 625.8 (HL). La Figura 57 manifiesta la comparación de dichos valores, donde se puede observar que la adición de las MPs Cu y MPs Cu@Ag en la matriz de UPR disminuyen la resistencia a la deformación, debido al tamaño micrométrico de la carga metálica y posiblemente también a que estas microcargas no están fuertemente adheridas a la matriz porque las superficies de dichas micropartículas no fueron modificadas. Asimismo, la dureza del compuesto de UPR/MPs Cu@Ag 2% (625.8 (HL)) es menor que la del compuesto UPR/MPs Cu 2% (727.4 (HL)), cuya razón se debe a que la estructura core@shell de Cu@Ag conformada por dos metales (cobre y plata) provoca la saturación de la matriz, convirtiéndolo en un material más frágil.

Tabla 35. Resultados de dureza Leeb de UPR, UPR/MPs Cu y UPR/MPs Cu@Ag.

Dureza Leeb (HL)			
N° de muestras	UPR	UPR/MPs Cu 2%	UPR/MPs Cu@Ag 2%
1	760	709	621
2	771	720	606
3	775	730	628
4	757	733	621
5	762	745	653
Promedio	765	727.4	625.8
Desviación estándar	6.84	12.18	15.38

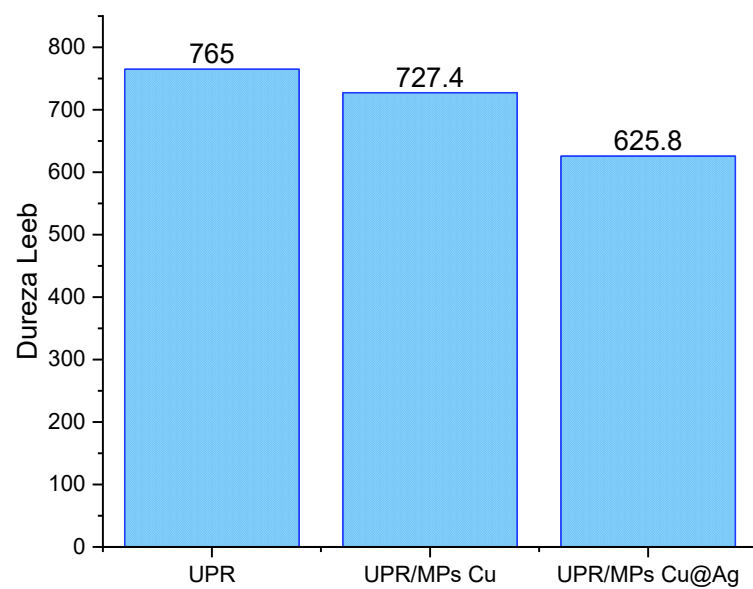


Figura 57. Gráfica de barras de dureza Leeb.

11. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron compósitos de UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% para ser aplicados potencialmente en la industria plástica como aditivo antibacterial, así como se evaluaron la actividad antibacteriana y sus propiedades mecánicas.

Se sintetizaron NPs/MPs Cu con morfologías hexagonales e icosaédrica de 3.52 μm , dispersas y estables frente a la oxidación, mediante el método de poliol utilizando una mezcla de solventes de N-butanol y glicerina con fracciones molares de 0.4:0.6 en presencia de Monoestearato de glicerol asistido vía MW.

Se sintetizaron NPs/MPs Cu@Ag de forma dendrítica de 0.33 μm a Cu:Ag 1:1, de 0.52 μm a Cu:Ag 2:1 y 0.83 μm a Cu:Ag a 3:1 a través de la reacción de transmetalación. Estas no resultaron ser tan puras como las de cobre, sin embargo, se logró formar la estructura core@shell.

El curado en atmósfera de nitrógeno permitió obtener compósitos UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% completamente curados tanto interna como externamente y con superficies lisas, además con la técnica Raman se comprobó que las micropartículas metálicas no tendieron a oxidarse durante la síntesis.

Los compósitos UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% presentaron actividades antibacterianas de 0.9 y 1.6 respectivamente frente a la cepa *Escherichia coli* (ATCC 8739), además fueron capaces de reducir la cantidad de bacterias viables en 87.41 % y 96.84 % respectivamente. El compósito de UPR/MPs Cu@Ag 2% tiene mayor efectividad debido a la sinergia del cobre y la plata, además se confirma que la matriz polimérica conserva eficientemente las propiedades antimicrobianas de las MPs Cu@Ag.

En cuanto al comportamiento mecánico, la resistencia a la tracción y dureza Leeb de los compósitos de UPR/MPs Cu 2% y UPR/MPs Cu@Ag 2% resultaron ser menores a los

presentados por la matriz UPR pura debido a la distribución heterogénea y al tamaño micrométrico de las micropartículas.

Finalmente, se demostró que los compósitos desarrollados son materiales eficientemente antibacterianos, pero no son resistentes a la tracción ni tienen una dureza Leeb mayor a la resina pura.

12. RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto de las fracciones molares de la mezcla binaria N-butanol y glicerina no utilizadas en esta investigación sobre la síntesis de NPs/MPs Cu.
- Considerar el efecto de la reducción química aplicando la radiación microondas sobre las relaciones equilibrio liquido-vapor.
- Evaluar la actividad antibacteriana de los compósitos variando el tipo de cepas bacterianas y el porcentaje de carga de micro y/o nanopartículas metálicas.
- Optimizar el porcentaje de carga de micropartículas metálicas en la matriz de resina de poliéster que permita conservar una alta actividad antibacteriana y a su vez tener propiedades mecánicas mejoradas.

13. BIBLIOGRAFÍA

1. Panda S, Behera D. Unsaturated Polyester Nanocomposites. In: Thomas S, Hosur M, Chirayil CJ, editors. Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2020 Mar 31]. p. 101–24. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128161296000041>
2. Palza H. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int J Mol Sci*. 2015;16(1):2099–116.
3. Devaraju S, Alagar M. Unsaturated Polyester Macrocomposites. In: Thomas S, Hosur M, Chirayil CJ, editors. Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2020 Mar 31]. p. 43–66. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128161296000028>
4. El-Wazery MS, El-Elamy MI, Zoalfakar SH. Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. *Int J Appl Sci Eng* [Internet]. 2017 [cited 2020 Apr 1];14:121–31. Available from: http://ir.lib.cyut.edu.tw:8080/bitstream/310901800/33130/1/2_040015.pdf
5. Saleh HEDM. Polyester [Internet]. Saleh HEDM, editor. InTech; 2012 [cited 2020 Apr 1]. 1–402 p. Available from: [https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=Fu6dDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=H.E.D.M.+Saleh+\(Ed.\),+Polyester,+Section+2,+Polyester+Composites,+In+Tech+Open+Science,+2012.&ots=oKlN0nI8df&sig=R1BJp_EYOjfGe8yHomG1iHyFQYg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=Fu6dDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=H.E.D.M.+Saleh+(Ed.),+Polyester,+Section+2,+Polyester+Composites,+In+Tech+Open+Science,+2012.&ots=oKlN0nI8df&sig=R1BJp_EYOjfGe8yHomG1iHyFQYg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
6. Graham-Jones J, Summerscales J. Marine Applications of Advanced Fibre-reinforced Composites [Internet]. Woodhead Publishing; 2015. 1–360 p. Available from: <https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=ZtqoBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP>

- 1&dq=+Marine+Applications+of+Advanced+Fibre-Reinforced+Composites,+Woodhead&ots=jovbfRm-Qp&sig=Yzd126vNW1PKLFit_LUSEu73cqU&redir_esc=y#v=onepage&q=Marine Applications of Advance
7. Mallick PK. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, [Internet]. 3rd ed. Michigan: CRC Press; 2007 [cited 2020 Apr 1]. 1–599 p. Available from:
https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=eGLLBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=P1&dq=+P.K.+Mallick&ots=oOYR72VkGi&sig=LTCpOLc6hFQRcGfyOyB8gY2Qa_M&redir_esc=y#v=onepage&q=P.K. Mallick&f=false
 8. Akter R, Sultana R, Zahangir Alam M, Rakibul Qadir M, Ara Begum MH, Abdul Gafur M. Fabrication and Characterization of Woven Natural Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Resin Composites. Int J Eng Technol IJET-IJENS [Internet]. 2013 [cited 2020 Apr 1];13:122–8. Available from:
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.419.3642&rep=rep1&type=pdf>
 9. Abu-Jdayil B. Unsaturated Polyester Microcomposites. In: Thomas S, Hosur M, Chirayil CJ, editors. Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2020 Mar 31]. p. 67–100. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012816129600003X>
 10. Kim JH, Kwon DJ, Shin PS, Baek YM, Park HS, DeVries KL, et al. Evaluation of surface roughness and frost retardancy of a glass fiber/unsaturated polyester composite. Int J Heat Mass Transf. 2019 Mar 1;130:282–9.
 11. Ismail MR, Ali MAM, El-Milligy AA, Afifi MS. Studies on sand/clay unsaturated polyester composite materials. J Appl Polym Sci. 1999 May 23;72(8):1031–8.

12. Al-Malah K, Abu-Jdayil B. Clay-based heat insulator composites: Thermal and water retention properties. *Appl Clay Sci.* 2007 Jun 1;37(1–2):90–6.
13. Abu-Jdayil B, Al-Malah K, Sawalha R. Study on bentonite-unsaturated polyester composite materials. *J Reinf Plast Compos.* 2002;21(17):1597–607.
14. Abu-Jdayil B, Al-Malah K. Jordanian Clay-Based Heat Insulator Composites: Mechanical Properties. *J Reinf Plast Compos* [Internet]. 2008 Sep 1 [cited 2020 Apr 6];27(14):1559–68. Available from:
<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684407087371>
15. Dhakal HN, Zhang ZY, Richardson MOW. Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites. *Polym Test.* 2006 Sep 1;25(6):846–52.
16. Tabatabai H, Janbaz M, Nabizadeh A. Mechanical and thermo-gravimetric properties of unsaturated polyester resin blended with FGD gypsum. *Constr Build Mater.* 2018 Feb 28;163:438–45.
17. Doan TTL, Brodowsky HM, Gohs U, Mäder E. Re-Use of Marble Stone Powders in Producing Unsaturated Polyester Composites. *Adv Eng Mater* [Internet]. 2018 Jul 1 [cited 2020 Apr 6];20(7):1701061. Available from:
<http://doi.wiley.com/10.1002/adem.201701061>
18. Athawale AA, Pandit JA. Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges. In: Thomas S, Hosur M, Chirayil CJ, editors. *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications* [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2020 Mar 29]. p. 1–42. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/book/9780128161296/unsaturated-polyester-resins#book-info>

19. Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, Buzarovska A, Grozdanov A, Gentile G, et al. Natural fiber eco-composites. *Polym Compos* [Internet]. 2007 Feb 1 [cited 2020 Apr 6];28(1):98–107. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20270>
20. Senthilkumar K, Saba N, Rajini N, Chandrasekar M, Jawaaid M, Siengchin S, et al. Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review. *Constr Build Mater*. 2018 Jun 20;174:713–29.
21. Baskaran R, Sarojadevi M, Vijayakumar CT. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *J Mater Sci*. 2011 Jul 25;46(14):4864–71.
22. Guo Q, Ghadiri R, Weigel T, Aumann A, Gurevich E, Esen C, et al. Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. *Polymers (Basel)* [Internet]. 2014 Jul 14 [cited 2020 Jun 23];6(7):2037–50. Available from: <http://www.mdpi.com/2073-4360/6/7/2037>
23. Tamayo L, Azócar M, Kogan M, Riveros A, Páez M. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2016;69:1391–409. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.041>
24. Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog Polym Sci*. 2010 Jul 1;35(7):837–67.
25. España Sánchez BL. Actividad antimicrobiana y mecanismo de acción de nanopartículas de plata y cobre incorporadas en polipropileno. *Centro de Investigacion en Quimica Aplicada*; 2014.
26. Gouda M, Hebeish A. Preparation and Evaluation of CuO/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial Finishing Cotton Fabric. *J Ind Text* [Internet]. 2010 Jan 1 [cited 2020 Jun 12];39(3):203–14. Available from: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1528083709103142>

27. Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2010 Oct 1;41(10):1345–67.
28. Hou Y, Hu W, Gui Z, Hu Y. Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin. *J Hazard Mater* [Internet]. 2017;334:39–48. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.051>
29. Wang D, Kan Y, Yu X, Liu J, Song L, Hu Y. In situ loading ultra-small Cu₂O nanoparticles on 2D hierarchical TiO₂-graphene oxide dual-nanosheets: Towards reducing fire hazards of unsaturated polyester resin. *J Hazard Mater* [Internet]. 2016;320:504–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.066>
30. Chakraborty H, Ray D, Chattopadhyay PP. Bulk and nano-mechanical behavior of silver and silver-CNT-reinforced hybrid polymer composites. *Polym Compos* [Internet]. 2016 Aug 1 [cited 2020 Apr 20];37(8):2581–7. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.23452>
31. Battisti A, Skordos AA, Partridge IK. Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. *Compos Sci Technol*. 2009 Aug 1;69(10):1516–20.
32. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of material. *Mater Sci Eng R Reports*. 2000 Jun 15;28(1):1–63.
33. Kang S, Hong S Il, Choe CR, Park M, Rim S, Kim J. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer (Guildf)*. 2001 Feb 1;42(3):879–87.
34. Kumar AP, Depan D, Singh Tomer N, Singh RP. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. *Prog Polym Sci*. 2009 Jun 1;34(6):479–515.

35. Brito-Silva AM, de Araújo CB, Brayner FA, Santos SS, Galembeck A, Milet ERC. Silver nanoparticles formation within unsaturated polyester/styrene resins induced by UV irradiation and thermal treatment. *Polym Eng Sci* [Internet]. 2010 Dec 1 [cited 2020 Apr 15];50(12):2350–5. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21771>
36. Wei T, Luo G, Fan Z, Zheng C, Yan J, Yao C, et al. Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reduction-extractive dispersion. *Carbon N Y*. 2009 Aug 1;47(9):2296–9.
37. Michaeli W. Tecnología de los composites - plásticos reforzados [Internet]. Hanser E, editor. 1992 [cited 2020 Nov 17]. Available from: https://books.google.com.jm/books/about/Tecnología_de_los_composites_plásticos.html?id=q0XxPQAACAAJ&utm_source=gb-gplus-shareTecnolog
38. Sahuquillo NO. Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. 2012.
39. Pozo Morales AR. Materiales Compuestos de Fibras Naturales. 2019 [cited 2020 Nov 17];277. Available from: http://oa.upm.es/55053/1/ANGEL_RENATO_POZO_MORALES.pdf
40. Kumar GN, Reddy YVM, Reddy KH. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Reinforced Polyester/Nanocomposites. *Int Lett Chem Phys Astron* [Internet]. 2015 Jun [cited 2020 Nov 16];52:39–52. Available from: www.scipress.com/ILCPA.52.39
41. Gonzalez Villarreal M. Optimización de las propiedades mecánicas de composites de resina poliéster reforzados con fibra de vidrio y cargas de carbonato de calcio. Universidad Autónoma de Nuevo León; 2014.
42. Yaman K, Taga Ö. Thermal and Electrical Conductivity of Unsaturated Polyester Resin Filled with Copper Filler Composites. *Int J Polym Sci*. 2018;2018:1–10.

43. Sandeep H, Christupaul R, Anandakrishnan V, Sathish S. Dielectric permittivity, electromagnetic wave filtering and mechanical strength behaviour of Cu-particle/microwire-mesh reinforced unsaturated polyester composite in 2-18 GHz microwave region. *Dig J Nanomater Biostructures*. 2019;14(1):145–52.
44. Chowdhury MNK, Ismail AF, Khan MR, Beg MDH, Othman MHD, Gohari RJ, et al. Physicochemical and micromechanical investigation of a nanocopper impregnated fibre reinforced nanocomposite. *RSC Adv*. 2015;5(122):100943–55.
45. Biswas B, Chabri S, Mitra BC, Das K, Bandyopadhyay NR, Sinha A. Effect of Copper/Graphite Addition on Electrical Conductivity and Thermal Insulation of Unsaturated Polyester/Jute Composites. *J Inst Eng Ser D*. 2017 Apr 1;98(1):19–25.
46. Haurie L, Fernandez AI, Chimenos JM, Fernandez MA, Gonzalo D, Espiell F. Preparation and characterization of silver-filled polyester matrix composites - ProQuest. *J Mater Sci* [Internet]. 2005 [cited 2020 Apr 15];40:2713–5. Available from: <https://search.proquest.com/openview/e08cd2a303bc213360eda147d4a78ea0/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2043599>
47. Aziz SH, Ansell MP, Clarke SJ, Panteny SR. Modified polyester resins for natural fibre composites. *Compos Sci Technol*. 2005 Mar 1;65(3–4):525–35.
48. Rodriguez Pretelt JJ. Análisis del sistema catalítico de la resina de poliéster insaturado para laminación. Universidad Pontificia Bolivariana; 2014.
49. Miravete A. Los nuevos materiales en la construcción. 2nd ed. Barcelona: Reverté, S.A; 1994. 1–384 p.
50. Miravete A. Materiales compuestos. Vol. 1. Barcelona: Reverté, S.A; 2007.
51. Ramis Juan X. Estudio de la eficiencia de sistemas químicos del curado de resinas de poliéster insaturado. Universitat Politècnica de Catalunya; 1994.
52. Jones FR. Unsaturated Polyester Resins. In: Gilbert M, editor. *Brydson's Plastics*

- Materials. 8th ed. Elsevier; 2017. p. 743–72.
53. Abhinav K V, Rao R VK, Karthik PS, Singh SP. Copper conductive inks: Synthesis and utilization in flexible electronics. *RSC Adv.* 2015;5(79):63985–4030.
 54. Paszkiewicz M, Gołębiewska A, Rajska Ł, Kowal E, Sajdak A, Zaleska-Medynska A. Synthesis and characterization of monometallic (Ag, Cu) and bimetallic Ag-Cu particles for antibacterial and antifungal applications. *J Nanomater.* 2016;2016.
 55. Kim NR, Shin K, Jung I, Shim M, Lee HM. Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles with Enhanced Resistance to Oxidation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J Phys Chem C* [Internet]. 2014 Nov 13 [cited 2020 Jul 20];118(45):26324–31. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp506069c>
 56. Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016;229:80–107. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>
 57. Dung Dang TM, Thu Tuyet Le T, Fribourg-Blanc E, Chien Dang M, Dung Dang TM, Thu Tuyet Le T, et al. The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* [Internet]. 2011 Jun [cited 2020 Jul 20];2(2). Available from: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2011ANSNN...2b5004D/abstract>
 58. Umer A, Naveed S, Ramzan N, Rafique MS. Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles. *Nano* [Internet]. 2012 Oct 11 [cited 2020 Jul 22];7(5). Available from: www.worldscientific.com
 59. Shankar S, Rhim JW. Effect of copper salts and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles. *Mater Lett.* 2014 Oct 1;132:307–11.
 60. Solanki JN, Sengupta R, Murthy ZVP. Synthesis of copper sulphide and copper

- nanoparticles with microemulsion method. *Solid State Sci.* 2010 Sep 1;12(9):1560–6.
61. Vijaya Kumar R, Mastai Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of nanocrystalline paramelaconite in polyaniline matrix. *Chem Mater* [Internet]. 2000 [cited 2020 Jul 23];12(12):3892–5. Available from:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0005081>
 62. Zhong S, Koch T, Wang M, Scherer T, Walheim S, Hahn H, et al. Nanoscale Twinned Copper Nanowire Formation by Direct Electrodeposition. *Small* [Internet]. 2009 Oct 16 [cited 2020 Jul 23];5(20):2265–70. Available from:
<http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200900746>
 63. Kapoor S, Mukherjee T. Photochemical formation of copper nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone). *Chem Phys Lett.* 2003 Mar 7;370(1–2):83–7.
 64. Yallappa S, Manjanna J, Sindhe MA, Satyanarayan ND, Pramod SN, Nagaraja K. Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T. arjuna bark extract. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2013 Jun 1;110:108–15.
 65. Giannousi K, Lafazanis K, Arvanitidis J, Pantazaki A, Dendrinou-Samara C. Hydrothermal synthesis of copper based nanoparticles: Antimicrobial screening and interaction with DNA. *J Inorg Biochem.* 2014 Apr 1;133:24–32.
 66. Manceau A, Nagy KL, Marcus MA, Lanson M, Geoffroy N, Jacquet T, et al. Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2008 Mar 1 [cited 2020 Jul 23];42(5):1766–72. Available from:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es072017o>
 67. Dong H, Chen YC, Feldmann C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* 2015;17(8):4107–32.

68. Chahdoura F, Favier I, Gómez M. Glycerol as suitable solvent for the synthesis of metallic species and catalysis. *Chem - A Eur J*. 2014;20(35):10884–93.
69. Zhang D, Liu X. Synthesis of polymer-stabilized monometallic Cu and bimetallic Cu/Ag nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties. *J Mol Struct* [Internet]. 2013;1035:471–5. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.023>
70. Sakthisabarimoorthi A, Jose M, Martin Britto Dhas SA, Jerome Das S. Fabrication of Cu@Ag core-shell nanoparticles for nonlinear optical applications. *J Mater Sci Mater Electron*. 2017;28(6):4545–52.
71. Ruparelia JP, Chatterjee AK, Duttagupta SP, Mukherji S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomater* [Internet]. 2008 May [cited 2020 Jul 26];4(3):707–16. Available from:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18248860/>
72. Zain NM, Stapley AGF, Shama G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2014 Nov 4 [cited 2020 Jul 26];112:195–202. Available from:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25129735/>
73. Valodkar M, Modi S, Pal A, Thakore S. Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Mater Res Bull* [Internet]. 2011 Mar [cited 2020 Jul 27];46(3):384–9. Available from:
http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:45030941
74. Ren G, Hu D, Cheng EWC, Vargas-Reus MA, Reip P, Allaker RP. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int J Antimicrob Agents* [Internet]. 2009 Jun [cited 2020 Jul 29];33(6):587–90. Available from:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19195845/>

75. Chen KT, Ray D, Peng YH, Hsu YC. Preparation of Cu-Ag core-shell particles with their anti-oxidation and antibacterial properties. *Curr Appl Phys*. 2013 Sep 1;13(7):1496–501.
76. Rousse C, Josse J, Mancier V, Levi S, Gangloff SC, Fricoteaux P. Synthesis of copper-silver bimetallic nanopowders for a biomedical approach; Study of their antibacterial properties. *RSC Adv* [Internet]. 2016 May 23 [cited 2020 Jul 27];6(56):50933–40. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra07002g>
77. Chatterjee AK, Chakraborty R, Basu T. Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles. *Nanotechnology*. 2014;25(13).
78. Manzl C, Enrich J, Ebner H, Dallinger R, Krumschnabel G. Copper-induced formation of reactive oxygen species causes cell death and disruption of calcium homeostasis in trout hepatocytes. *Toxicology*. 2004 Mar 1;196(1–2):57–64.
79. Jiang W, Mashayekhi H, Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. *Environ Pollut* [Internet]. 2009 May [cited 2020 Jul 29];157(5):1619–25. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19185963/>
80. Chen X, Ku S, Weibel JA, Ximenes E, Liu X, Ladisch M, et al. Enhanced Antimicrobial Efficacy of Bimetallic Porous CuO Microspheres Decorated with Ag Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(45):39165–73.
81. Rousse C, Josse J, Mancier V, Levi S, Gangloff SC, Fricoteaux P. Synthesis of copper-silver bimetallic nanopowders for a biomedical approach; Study of their antibacterial properties. *RSC Adv*. 2016;6(56):50933–40.
82. Xiong Z. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties. Universidad de Pittsburgh; 2017.
83. Nherera LM, Trueman P, Roberts CD, Berg L. A systematic review and meta-analysis of clinical outcomes associated with nanocrystalline silver use compared to alternative

- silver delivery systems in the management of superficial and deep partial thickness burns. *Burns* [Internet]. 2017 Aug 1 [cited 2020 Jul 29];43(5):939–48. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28161149/>
84. Carbone M, Donia DT, Sabbatella G, Antiochia R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *J King Saud Univ - Sci*. 2016 Oct 1;28(4):273–9.
 85. Damm C, Münstedt H. Kinetic aspects of the silver ion release from antimicrobial polyamide/silver nanocomposites. *Appl Phys A Mater Sci Process* [Internet]. 2008 Jun 11 [cited 2020 Jul 29];91(3):479–86. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-008-4434-1>
 86. Deka BK, Hazarika A, Kong K, Kim D, Park Y Bin, Park HW. Interfacial resistive heating and mechanical properties of graphene oxide assisted CuO nanoparticles in woven carbon fiber/polyester composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* [Internet]. 2016;80:159–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.023>
 87. Barrel D, Kennedy DE, Marino Jr JJ, Rollen DC. Copper-clad polyester-glass fiber laminates. US4420509A, 1983.
 88. Cordts HP, Navin RF, Ross RC. Copper foil electrical laminate with reinforced plastics. US4093768A, 1978.
 89. Abe M, Fushiki Y, Oizumi M. Flame-retarded copper-clad laminate. US4521491A, 1985.
 90. Silva AMB, de Araújo CB, Santos-Silva S, Galembeck A. Silver nanoparticle in situ growth within crosslinked poly(ester-co-styrene) induced by UV irradiation: aggregation control with exposure time. *J Phys Chem Solids*. 2007 May 1;68(5–6):729–33.
 91. Desouza A, Farrugia VM, Gardner SJ. Metal nanoparticle-sulfonated polyester composites and methods of making the same. US2016122500A1, 2016.

92. Tseng PH, Wang YZ, Hsieh TH, Ho KS, Tsai CH, Chen KT. Preparation of sub 3 nm copper nanoparticles by microwave irradiation in the presence of triethylene tetramin. *Nanotechnology*. 2018;29(8).
93. Cao V Du, Tran NQ, Nguyen TPP. Synergistic effect of citrate dispersant and capping polymers on controlling size growth of ultrafine copper nanoparticles. *J Exp Nanosci* [Internet]. 2015;10(8):576–87. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2013.848298>
94. Kheawhom S, Panyarueng P. Synthesis and characterization of copper-silver core-shell nanoparticles by polyol successive reduction process. *Mater Res Soc Symp Proc*. 2014;1630.
95. Paszkiewicz M, Gołębiewska A, Rajski Ł, Kowal E, Sajdak A, Zaleska-Medynska A. The antibacterial and antifungal textile properties functionalized by bimetallic nanoparticles of Ag/Cu with different structures. *J Nanomater*. 2016;2016.
96. Yu X, Li J, Shi T, Cheng C, Liao G, Fan J, et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. *J Alloys Compd*. 2017;724:365–72.
97. Joung JW, Lee Y Il. Method for manufacturing copper nanoparticle using microwave. JP2008075181A, 2008.
98. Arakawa R, Kawasaki H. Method for producing copper nanoparticles having high dispersion stability. Japón; WO2013035366A1, 2013.
99. Kumagai Y, Nishimura N, Oka T. Manufacturing method of copper powder and manufacturing method of conductive paste. JP2017133083A, 2017.
100. Lin B, Song J. Copper oxide silver composite powder for conductive paste and preparation method thereof. CN102773475B, 2014.
101. Liu H, Ma Z, Tian G, Wang Q. Silver-coated copper powder and preparation method

- thereof. CN106148926A, 2016.
102. Dong J, Huang C, Huang H, Pan M. Preparation method for superfine copper-silver core shell composite powder for medium-high temperature electronic slurry. CN107498064A, 2017.
 103. Laboratorio de Micología y Biotecnología de la Universidad Nacional Agraria La Molina. Introducción de la microscopía Raman - AFM en el país como herramienta para el análisis químico y estructural de sistemas biológicos y físicos con aplicación en biotecnología, medicina y ciencias. 2017.
 104. Dang-bao T, Pradel C, Favier I, Gómez M. Making Copper (0) Nanoparticles in Glycerol : a Straightforward Synthesis for a Multipurpose Catalyst. *Adv Synth Catal*. 2017;359(16):2832–46.
 105. Jin X, Mao A, Ding M, Ding P, Zhang T, Gu X, et al. A Simple Route to Synthesize Cu@Ag Core-Shell Bimetallic Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Appl Spectrosc*. 2016;70(10):1692–9.
 106. Tiravanti Beoutis GJ. Síntesis, caracterización y propiedades mecánicas de resinas de poliéster insaturado a partir del reciclaje químico del poli (Teraftalato de Etileno) [Internet]. Pontificia Universidad Católica del Perú; 2012. Available from: <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/1462>
 107. Koenig JL, Shih PTK. Structure of unsaturated polyester resins crosslinked with styrene as studied by Raman spectroscopy. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys*. 1972;10(4):721–40.
 108. Omri MA, Triki A, Guicha M, Ben Hassen M, Arous M, Ahmed El Hamzaoui H, et al. Adhesion analysis of non-woven natural fibres in unsaturated polyester resin. *Appl Phys A Mater Sci Process*. 2014;118(3):1067–78.
 109. Joya MR, Barba-Ortega J, Raba AM. Vibrational Raman modes and particle size

- analysis of cupric oxide with calcination temperature. *Indian J Pure Appl Phys.* 2019;57(4):268–71.
110. Martina I, Wiesinger R, Jembrih-Simbürger D, Schreiner M. Micro-Raman Characterisation of Silver Corrosion Products : Instrumental Set Up and Reference Database. *e-Preservation Sci.* 2012;9:1–8.
111. ASTM International, editor. ASTM A 956-12 Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. In.

14. ANEXOS

Anexo 1

Demostración de la fórmula de volúmenes iniciales de los solventes N-butanol y glicerina

Los volúmenes iniciales de los solventes para la preparación de las mezclas binarias se calcularon mediante las ecuaciones 1 y 8 del presente anexo, cuyas ecuaciones están en función de las fracciones molares, peso molecular, densidad y el volumen total de N-butanol y glicerina. En la Tabla 36, se indican los datos teóricos que servirán para calcular los volúmenes de los solventes, considerando un volumen total de la mezcla y fracciones molares.

Tabla 36. Datos teóricos de densidad y peso molecular de los solventes de la mezcla binaria.

1. N-butanol	2. Glicerina
$\rho_1 = 0,809 \frac{g}{mL}$	$\rho_2 = 1,261 \frac{g}{mL}$
$PM_1 = 74,12 \frac{g}{mol}$	$PM_2 = 92,09 \frac{g}{mol}$

Donde:

ρ : Densidad en g/mL.

PM: Peso molecular en g/mol.

W: Peso en gramos.

V: Volumen

Considerando un volumen total de mezcla (V_{total}), los volúmenes de los solventes serán:

N-butanol: $V_1 = V_1$

Glicerina: $V_2 = V_{total} - V_1$ (Ecuación 4)

Despejando al peso de cada solvente, en función de densidad y volumen:

$$W_1 = \rho_1 \cdot V_1 = \rho_1 \cdot V_1 \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$W_2 = \rho_2 \cdot V_2 = \rho_2 \cdot (V_{total} - V_1) \quad (\text{Ecuación 6})$$

El número de mol de cada solvente serán representados como:

$$n_1 = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{PM_1} \quad (\text{Ecuación 7}) \quad \text{y} \quad n_2 = \frac{\rho_2 \cdot (V_{total} - V_1)}{PM_2} \quad (\text{Ecuación 8})$$

La fracción molar del N-butanol (X_1) se representa así:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_{total}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Reemplazando las ecuaciones 7 y 8 en la ecuación 9:

$$X_1 = \frac{\frac{\rho_1 \cdot V_1}{PM_1}}{\frac{\rho_1 \cdot V_1}{PM_1} + \frac{\rho_2 \cdot (V_{total} - V_1)}{PM_2}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Despejando a V_1 :

$$V_1 = \frac{V_{total}}{\left[\frac{PM_2 \cdot \rho_1}{PM_1 \cdot \rho_2} \cdot \left(\frac{1}{X_1} - 1 \right) \right] + 1} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Reemplazando los datos de volumen total y fracción molar en la ecuación 11 para hallar el volumen de N-butanol:

$V_{total} = 100 \text{ mL}$ y $X_1 = 0.3$ (por consiguiente $X_2 = 0.7$, porque $X_1 + X_2 = 1$)

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL}}{\left[\frac{92.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.809 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{74.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1.261 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \cdot \left(\frac{1}{0.3} - 1 \right) \right] + 1} \rightarrow V_1 = 34.97 \text{ mL}$$

Reemplazando el valor del V_1 en la ecuación 4, para hallar el V_2 :

$$V_2 = 65.03 \text{ mL}$$

De igual manera, a partir de la ecuación 8 y teniendo como dato el volumen total de 100 mL se calculó los volúmenes de los solventes de acuerdo a las fracciones molares faltantes, en la Tabla 24 de la sección 9.1 se expresan los resultados de los cálculos.

Anexo 2

Graficas de equilibrio liquido – vapor de la mezcla binaria N-Butanol/ glicerina

Thermodynamics Wizard

The selection of thermodynamic models is based on the component class data availability as well as the T/P operation range of the process. Use the suggestions of the expert system as a guide only.

Select components to ignore (e.g., non process utilities)

<None> <None>
<None> <None>
<None> <None>

Please enter the temperature/pressure range of the process:

Temperature Min: 11 C
Temperature Max: 100 C
Pressure Min: 1.01325 bar
Pressure Max: 10.3421 bar
BIP data threshold: 0.5

Help Cancel OK

(a)

Thermodynamic Settings

K-value Models: UNIFAC

Global Phase Option: ☒ Vapor/Liquid/Solid
☐ Vapor/Liquid/Liquid/Solid

Water/Hydrocarbon Solubility: ☒ Miscible
☐ Immiscible

Wilson model set: <None>
No. of BIP sets: 1
Default BIP set: 1

Vapor Phase Association: No association

Vapor Fugacity/Pointing Correction: ☒ No Correction
☐ Correction using SRK

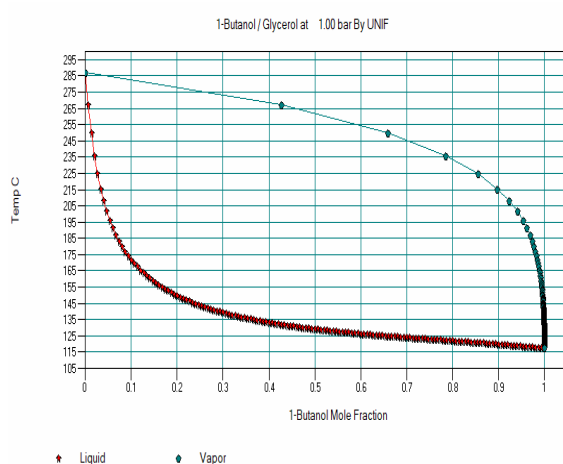
SRK/PR Alpha function: ☒ Standard SRK/PR
☐ Boston-Mathias extrapolation
☐ Special PSRK Gas/Physical Solvent Package

☐ Set Henry components
☐ Set local thermodynamics
☒ Clear all local thermodynamics
☒ Refresh input streams for local H models.
☐ Thermo Acceleration option

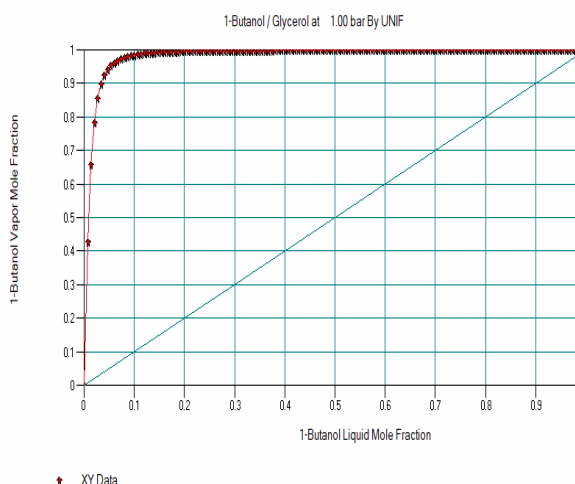
Options in gray are not applicable for this K-value option

Help Cancel OK

(b)



(c)

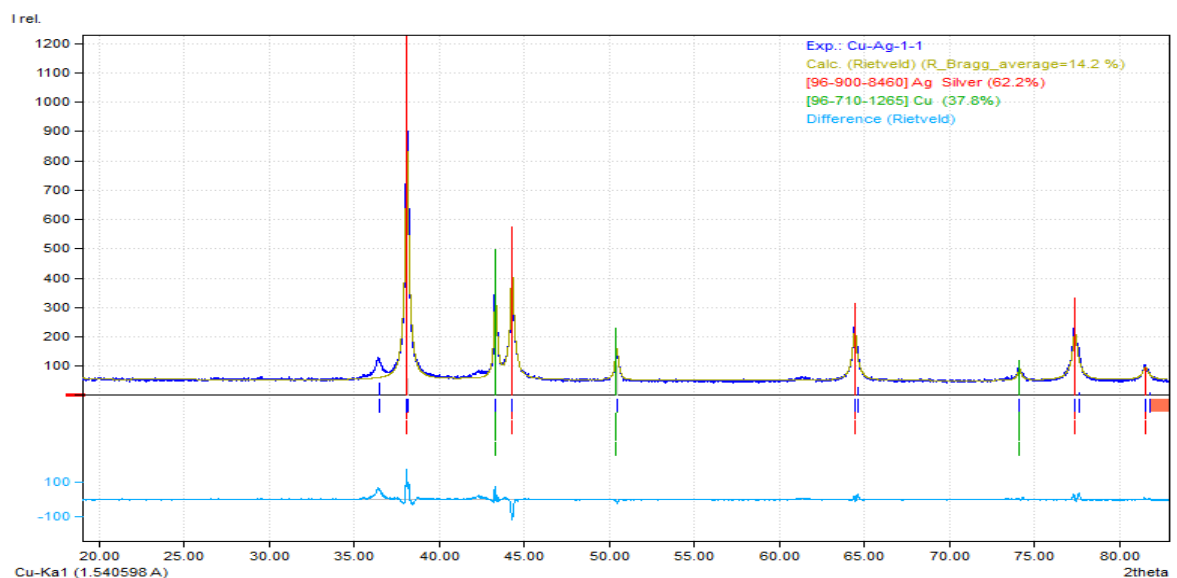


(d)

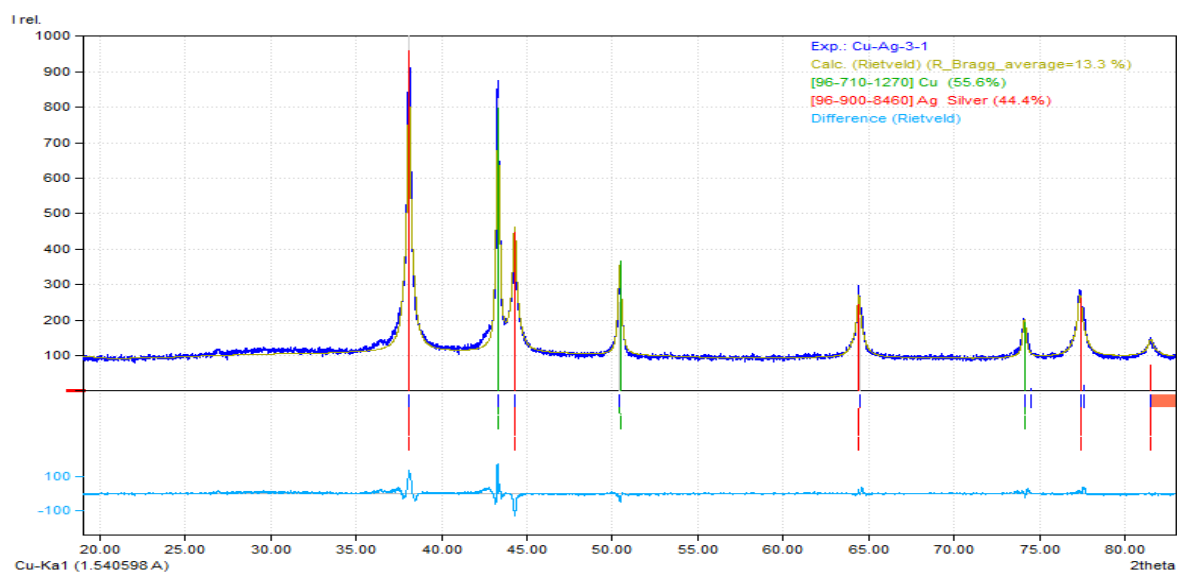
Figura 58. Grafica de Equilibrio Liquido - Vapor para la mezcla binaria N-Butanol/ glicerina simulado con el software ChemCad 7.1.2.9917. (a y b) Imagenes de parametros considerados para la obtencion de las graficas, (c) Grafica de equilibrio liquido vapor en funcion de la temperatura, (d) Grafica de equilibrio liquido vapor de la fraccion molar de butanol en vapor en funcion de la fraccion molar de butanol en liquido.

Anexo 3

Difractogramas de Rayos X de MPs Cu@Ag



(a)

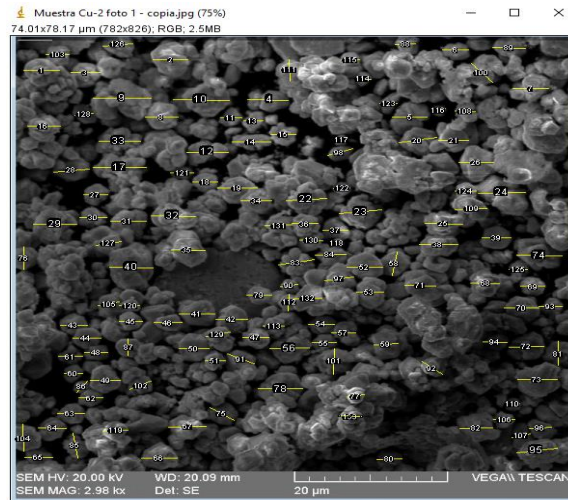


(b)

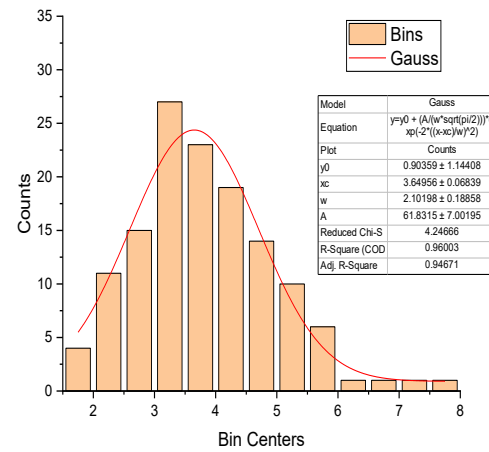
Figura 59. Difractogramas de Rayos X con refinamiento Rietveld de (a) MPs Cu@Ag 1:1 y (b) MPs Cu@Ag 3:1.

Anexo 4

Análisis de la distribución del tamaño de las MPs Cu



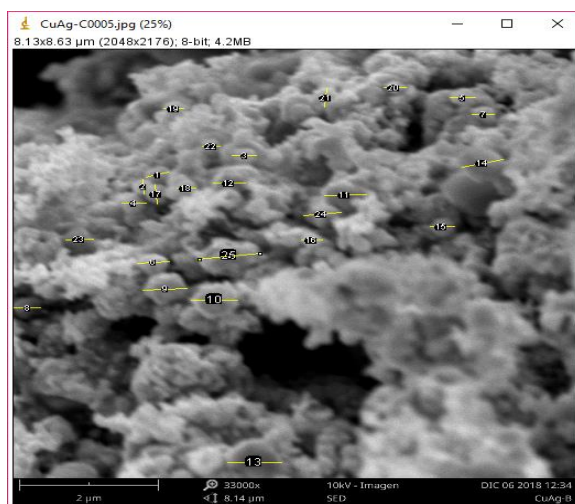
(a)



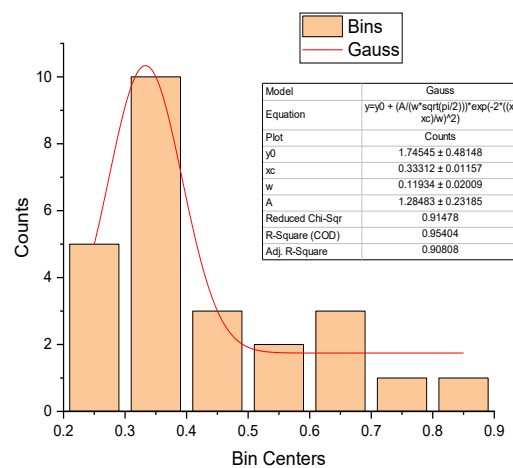
(b)

Figura 60. Análisis de tamaño de MPs Cu (D): (a) Imagen SEM con numeración de las micropartículas consideradas y (b) Histograma de distribución de los diámetros ajustada a la función Gaussiana.

Análisis de la distribución del tamaño de las MPs Cu@Ag



(a)



(b)

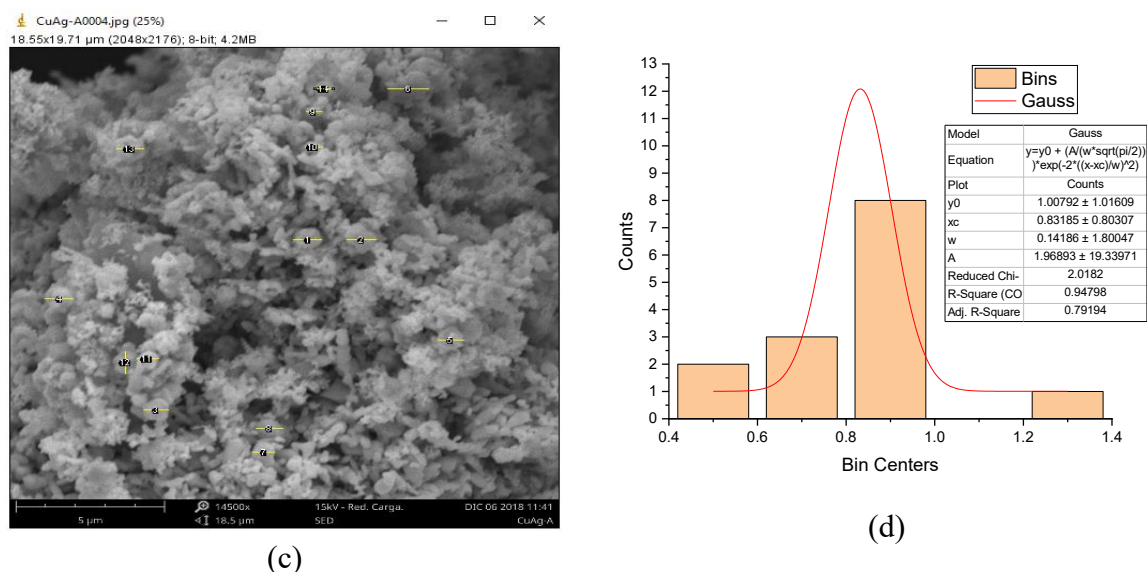


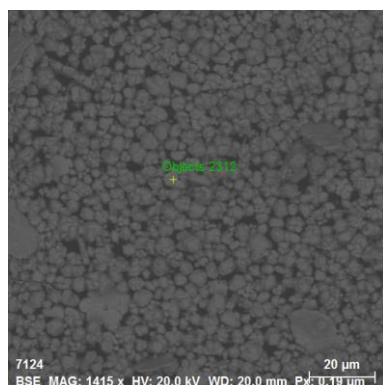
Figura 61. Análisis de tamaño de MPs Cu@Ag: (a) Imagen SEM con numeración de las MPs Cu@Ag (1:1) consideradas, (b) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (1:1) ajustada a la función Gaussiana, (c) Imagen SEM con numeración de las MPs Cu@Ag (3:1) y (d) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (3:1) ajustada a la función Gaussiana.

Tabla 37. Parámetros calculados mediante la función Gaussiana para las MPs Cu@Ag (1:1) y (3:1).

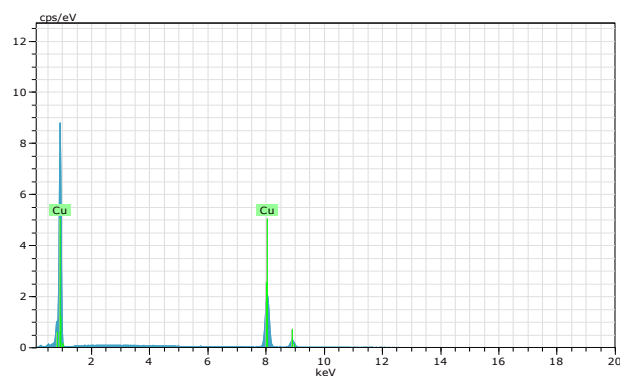
Parámetros	Cu:Ag (1:1)	Cu:Ag (3:1)
Yo	1.74545	1.00792
Xc	0.33312	0.83185
W	0.11934	0.14186
A	1.28483	1.96893
FWHM	0.14051	0.16703
Chi ²	0.91478	2.0182
R ²	0.90808	0.79194

Anexo 5

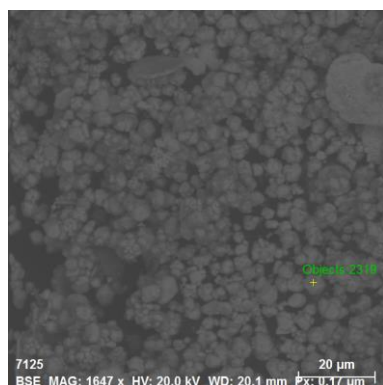
Imágenes SEM y sus respectivos espectros EDX de MPs Cu



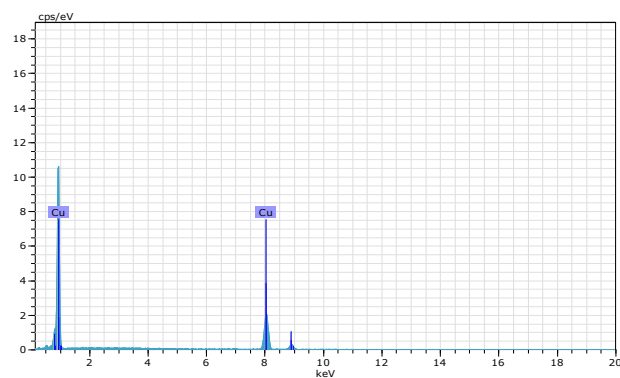
(a)



(b)



(c)

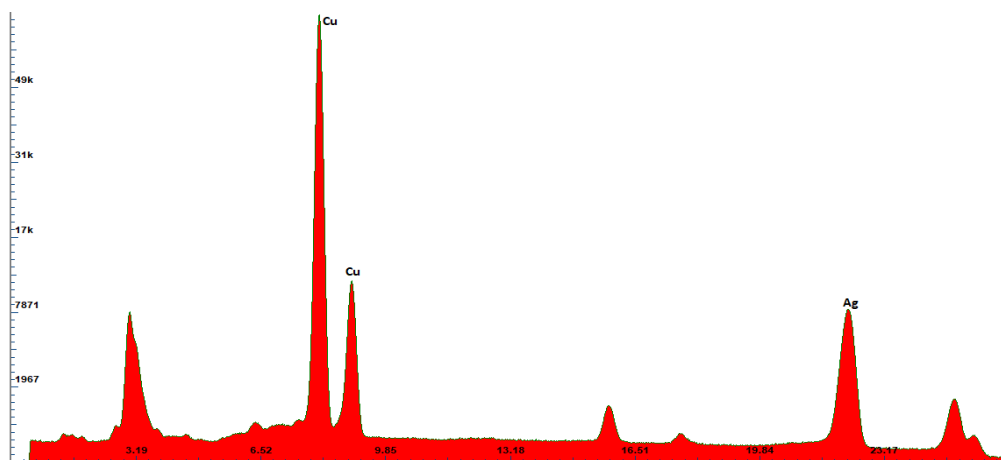


(d)

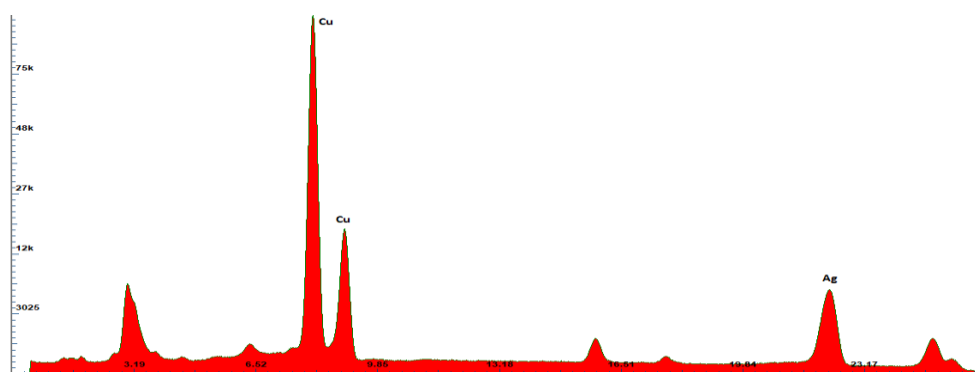
Figura 62. Imágenes SEM con numeración y espectros EDX de: (a y b) MPs Cu (B), (c y d) MPs Cu (D).

Anexo 6

Espectros FRX de las MPs Cu@Ag



(a)



(b)

Figura 63. Espectros FRX de las MPs Cu@Ag (a) Cu:Ag 1:1, (b) Cu:Ag 3:1.

Anexo 7

Datos de los pesos de la resina de poliéster insaturado y MPs Cu, así como los porcentajes peso-peso de Naftenato de cobalto y MEKP.

Tabla 38. Datos de las 10 formulaciones de síntesis de los compósitos de UPR/MPs Cu 2%.

Muestras	W resina (g)	% W/W Naftenato de cobalto	% W/W MEKP	W MPs Cu 2% (g)	Resultados
M1	50	0.28	0.31	1.0204	No viable
M2	50	0.40	1.10	1.0204	No viable
M3	50	0.40	2.20	1.0204	No viable
M4	50	0.56	0.31	1.0204	No viable
M5	50	0.78	1.51	1.0204	No viable
M6	50	0.79	1.52	1.0204	No viable
M7	50	0.79	1.76	1.0204	No viable
M8	50	0.83	1.54	1.0204	Viable
M9	50	0.17	2.22	1.0204	No viable
M10	50	0.39	2.53	1.0204	No viable